RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 aprile 1905.

F. D'Ovidio, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle distorsioni dei corpi elastici simmetrici.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. In questa Nota studieremo un caso particolare di distorsioni partendo dai principî che abbiamo stabiliti in una Nota precedente [1]. Vedremo come questi principî permettano di approfondire il meccanismo delle distorsioni e rivelino dei fatti che sono ben lontani da quelli che *a priori* si sarebbero potuti prevedere esaminando intuitivamente la questione. Il resultato si otterrà d'altra parte senza ricorrere a procedimenti d'integrazione delle equazioni differenziali, ma colla semplice ed elementare discussione della espressione dell'energia di un sistema elastico che ha subìto date distorsioni.

Per dare brevemente un'idea dei resultati ritorniamo al primitivo esempio da cui siamo partiti nella prima Nota [2].

Abbiamo supposto di togliere ad un anello una sottile fetta trasversale la cui grossezza varii proporzionalmente alla distanza dall'asse di simmetria; quindi a forza riavvicinare fra loro le due faccie del taglio e saldarle. Il corpo abbandonato a sè cessa di essere allo stato naturale: assume uno stato di

(1) Seduta del 2 aprile 1905.

(2) Vedi Nota presentata nella seduta del 5 febbraio 1905, art. I, § 1.

deformazione regolare e i suoi elementi vengono sollecitati da forze elastiche. Ci si può quindi chiedere quali azioni si esercitino sulle faccie saldate. Sembrerebbe evidente che esse dovessero essere tese: ma così non è. Vi è sempre una parte tesa ed una parte compressa; anzi *la somma delle forze di tensione è eguale alla somma delle forze di compressione.*

A questo teorema e ad altri analoghi, che gettano una luce inattesa sulla distribuzione degli sforzi elastici generati dalle distorsioni nei corpi, viene consacrata questa Nota.

2. Cominciamo dal dare alcune definizioni.

Nella Nota precedente abbiamo espressa la energia elastica di un corpo soggetto a distorsioni mediante la formula

$$E = \frac{1}{2} \sum_{1}^{6n}{}_{i} E_i s_i .$$

in cui E_i denotano gli sforzi ed s_i le caratteristiche delle distorsioni. Chiameremo E_i lo *sforzo coniugato* alla caratteristica s_i della distorsione.

Scelto il centro di riduzione, la distorsione applicata ad ogni taglio può decomporsi in una traslazione ed in una rotazione relative degli elementi delle faccie del taglio. Servendosi dello stesso centro di riduzione le azioni che sollecitano gli elementi delle faccie del medesimo taglio (composte come se fossero applicate ai punti di un sistema rigido) danno luogo ad una forza resultante e ad una coppia resultante. Questa forza e questa coppia resultanti costituiscono lo *sforzo totale* applicato alla sezione (cfr. Nota precedente § 4).

In virtù della precedente definizione, le componenti, secondo gli assi coordinati, della forza resultante sono *coniugate* delle corrispondenti proiezioni della traslazione; e le componenti della coppia resultante sono *coniugate* delle corrispondenti proiezioni della rotazione.

Se la distorsione è elementare, una sola delle caratteristiche e quindi una sola delle precedenti proiezioni, sarà diversa da zero: la *componente della forza* o la *componente della coppia* coniugata a questa caratteristica si potrà senz'altro chiamare lo *sforzo coniugato* alla distorsione elementare.

3. Un solido di rivoluzione si potrà immaginare generato dalla rotazione di un'area piana (*area generatrice*) attorno ad una retta del suo piano. Sia n l'ordine di connessione dell'area generatrice. Se l'asse di rotazione è esterno ad essa, l'ordine di connessione del solido sarà $n + 1$; ma se l'asse costituisce una parte del contorno dell'area generatrice, l'ordine di connessione del solido resulterà eguale ad n.

Mediante $n - 1$ tagli lineari riduciamo semplicemente connessa l'area generatrice. Colla rotazione questi tagli generano altrettante superficie che possono considerarsi come sezioni del solido. Nel secondo caso bastano queste

sezioni per render semplicemente connesso il solido, mentre nel primo caso per ottenere la connessione semplice converrà fare ancora un taglio trasversale, per esempio un taglio che coincida con una delle posizioni che l'area generatrice assume nella rotazione.

Quest'ultimo taglio, o un altro qualsiasi equivalente, si dirà di *prima specie*; ognuno degli altri, o uno qualsiasi equivalente, si dirà di *seconda specie.*

Supponiamo di avere un solido simmetrico due volte connesso. Allora due casi potranno presentarsi: 1) l'area generatrice è semplicemente connessa ed è esterna all'asse di simmetria; 2) l'area generatrice è due volte connessa ed è in parte limitata dall'asse di simmetria.

Per ridurre semplicemente connesso il solido faremo nel primo caso un taglio di prima specie e nel secondo caso un taglio di seconda specie, e diremo nel primo caso che il corpo è *due volte connesso di prima specie* e nel secondo caso che è *due volte connesso di seconda specie.*

4. Studiamo ora le distorsioni di un corpo elastico simmetrico due volte connesso di prima specie, ammettendo che la simmetria non sia limitata alla forma soltanto, ma, nella ipotesi della anisotropia, la simmetria sussista anche relativamente alla costituzione del corpo elastico.

La distorsione si supporrà eseguita sopra un taglio σ fatto lungo una delle posizioni che l'area generatrice assume nella rotazione.

Porremo l'origine in un punto dell'asse di simmetria e prenderemo come asse z quest'asse.

La energia del sistema verrà espressa dalla formula (Vedi Nota precedente, § 3).

$$(1) \qquad E = \frac{1}{2} \sum_1^6{}_i \sum_1^6{}_h E_{ih}\, s_i\, s_h .$$

in cui

$$s_1 = l \ , \ s_2 = m \ , \ s_3 = n \ , \ s_4 = p \ , \ s_5 = q \ , \ s_6 = r$$

denoteranno le caratteristiche della distorsione secondo le notazioni usate nella Nota precedente.

Ciò premesso osserviamo che, a cagione della simmetria, la energia del sistema non cambierà se applichiamo la identica distorsione, anzichè alla sezione primitiva σ, ad un'altra sezione che formi con questa un angolo θ qualsiasi.

Ora la sezione primitiva e la nuova sezione sono equivalenti, quindi avremo che la energia del sistema sarà la stessa, tanto se applichiamo al sistema lungo la sezione σ la distorsione

$$s_1 , \ s_2 , \ s_3 , \ s_4 , \ s_5 , \ s_6 ,$$

quanto se applichiamo, lungo la stessa sezione, la distorsione

$$s_1' = s_1 \cos\theta + s_2 \operatorname{sen}\theta \ , \quad s_2' = -s_1 \operatorname{sen}\theta + s_2 \cos\theta \ , \quad s_3' = s_3$$
$$s_4' = s_4 \cos\theta + s_5 \operatorname{sen}\theta \ , \quad s_5' = -s_4 \operatorname{sen}\theta + s_5 \cos\theta \ , \quad s_6' = s_6$$

In altri termini:

$$(2) \qquad E = \frac{1}{2} \sum_1^6{}_i \sum_1^6{}_h E_{ih} \, s_i' \, s_h'$$

dovrà essere indipendente da θ, ossia

$$\frac{dE}{d\theta} = 0.$$

Ma

$$\frac{ds_1'}{d\theta} = s_2' \quad \frac{ds_2'}{d\theta} = -s_1' \quad \frac{ds_3'}{d\theta} = 0$$
$$\frac{ds_4'}{d\theta} = s_5' \quad \frac{ds_5'}{d\theta} = -s_4' \quad \frac{ds_6'}{d\theta} = 0$$

quindi

$$0 = \frac{dE}{d\theta} = (E_{11} - E_{22}) \, s_1' \, s_2' + E_{12} \, (s_2'^2 - s_1'^2) + E_{13} \, s_2' \, s_3' - E_{23} \, s_1' \, s_3' +$$
$$+ (E_{44} - E_{55}) \, s_4' \, s_5' + E_{45} \, (s_5'^2 - s_4'^2) + E_{46} \, s_5' \, s_6' - E_{56} \, s_4' \, s_6' +$$
$$+ (E_{14} - E_{25}) \quad (s_2' \, s_4' + s_1' \, s_5') + (E_{24} + E_{15}) \quad (s_2' \, s_5' - s_4' \, s_1') +$$
$$+ E_{16} \, s_2' \, s_6' - E_{26} \, s_1' \, s_6' + E_{34} \, s_3' \, s_5' - E_{35} \, s_3' \, s_4'.$$

Le s_1', s_2', s_3', s_4', s_5', s_6' sono arbitrarie; ne segue che

$$E_{11} = E_{22} \ , \quad E_{44} = E_{55} \ , \quad E_{14} = E_{25} \ , \quad E_{24} = -E_{15}$$
$$E_{12} = E_{13} = E_{23} = E_{45} = E_{46} = E_{56} = E_{16} = E_{26} = E_{34} = E_{35} = 0$$

e per conseguenza l'espressione (2) di E si ridurrà a:

$$(3) \qquad E = \frac{1}{2} \Big\{ E_{11} \, (s_1^2 + s_2^2) + E_{33} \, s_3^2 + E_{44} \, (s_4^2 + s_5^2) + E_{66} \, s_6^2 +$$
$$+ 2E_{14} \, (s_1 \, s_4 + s_2 \, s_5) + 2E_{24} \, (s_2 \, s_4 - s_1 \, s_5) + 2E_{36} \, s_3 \, s_6 \Big\}.$$

Prendiamo come piano della sezione σ il piano $x \, z$ ed esaminiamo la distorsione elementare d'ordine 6, cioè quella dovuta ad una sola rotazione relativa degli elementi delle due faccie del taglio σ attorno all'asse z.

È evidente che la deformazione del corpo dovrà resultare simmetrica rispetto al piano $x\,z$, e perciò l'ellissoide d'elasticità e la superficie direttrice [1] in ogni punto di σ dovranno avere $x\,z$ per piano di simmetria.

In altri termini le azioni elastiche che si esercitano sugli elementi di σ dovranno essere normali a σ. Componendo queste azioni e prendendo per centro di riduzione l'origine non si potrà ottenere che una resultante normale a σ (ossia avente la direzione y) ed una coppia resultante il cui asse è parallelo a σ. Ne segue che

$$E_{16} = E_{36} = E_{56} = 0$$

onde sarà

$$E = \frac{1}{2}\Big\{E_{11}(s_1^2 + s_2^2) + E_{33}\,s_3^2 + E_{44}(s_4^2 + s_5^2) + E_{66}\,s_6^2 + \\ + 2E_{14}(s_1\,s_4 + s_2\,s_5) + 2E_{24}(s_2\,s_4 - s_1\,s_5)\Big\}.$$

Nello stesso modo, consideriamo la distorsione elementare d'ordine 2, ossia quella dovuta ad una sola traslazione relativa degli elementi delle due faccie del taglio σ parallelamente all'asse y. L'ellissoide d'elasticità e la superficie direttrice, in ogni punto di σ, resulteranno simmetriche rispetto al piano $x\,z$. Da ciò discendono, come conseguenza di un ragionamento analogo a quello che abbiamo ora fatto, le condizioni

$$E_{12} = E_{32} = E_{52} = 0,$$

Ma

$$E_{14} = E_{52},$$

quindi

$$(4) \qquad E = \frac{1}{2}\Big\{E_{11}(s_1^2 + s_2^2) + E_{33}\,s_3^2 + E_{44}(s_4^2 + s_5^2) + E_{66}\,s_6^2 + \\ + 2E_{24}(s_2\,s_4 - s_1\,s_5)\Big\}.$$

Ora osserviamo che il coefficiente $E_{11} = E_{22}$ non può esser nullo, altrimenti la energia dovuta ad una distorsione elementare d'ordine 1, oppure d'ordine 2, resulterebbe nulla, il che è assurdo. Ne segue che, componendo tutte le azioni che sollecitano σ in virtù della distorsione elementare d'ordine 2, deve ottenersi una resultante diversa da zero la cui linea d'azione incontra l'asse z in un punto Ω. Infatti tutte queste azioni equivalgono alla forza E_{22} applicata all'origine ed alla coppia di momento E_{24} avente per asse l'asse x.

[1] Vedi Clebsch, *Théorie de l'élasticité des corps solides*. Paris, 1883, chap. I, § 6

Ma se prendiamo il centro di riduzione nel punto Ω si avrà $E_{24} = 0$, quindi otterremo finalmente:

$$(5) \qquad E = \frac{1}{2}\left\{ E_{11}(s_1^2 + s_2^2) + E_{33}\, s_3^2 + E_{44}(s_4^2 + s_5^2) + E_{66}\, s_6^2 \right\}.$$

5. Passiamo alle distorsioni dei corpi simmetrici due volte connessi di seconda specie. Supporremo che le distorsioni siano applicate ad un taglio di seconda specie simmetrico rispetto all'asse di simmetria del corpo.

La energia del sistema avrà sempre la forma (1) e, se prendiamo come asse z l'asse di simmetria, per una rotazione di un angolo θ degli assi x, y nel loro piano non deve alterarsi l'espressione dell'energia stessa. Anche in questo caso dunque la (2) deve resultare indipendente da θ e quindi E dovrà assumere la espressione (3). Ma, in virtù della simmetria, E non deve mutare cambiando s_6 in $-s_6$, allorchè si suppongono $s_1 = s_2 = s_4 = s_5 = 0$; quindi $E_{36} = 0$. Anche per uno scambio degli assi x, y fra loro E non cambierà, ossia E deve conservarsi la stessa scambiando contemporaneamente s_1 con s_2 e s_4 con $-s_5$. Ne viene che $E_{14} = 0$ e per conseguenza E dovrà avere la forma (4).

Ora un ragionamento analogo a quelle fatto nel § precedente, prova che, scegliendo convenientemente l'origine in un punto Ω, può rendersi $E_{24} = 0$, quindi anche nel caso in cui la duplice connessione è di 2ª specie l'espressione dell'energia può ridursi alla formula (5).

Il punto Ω si dirà il *punto centrale dell'asse di simmetria.*

6. La formula (5), allorchè si tien conto del principio dei tagli equi-equivalenti, racchiude il teorema seguente:

In un corpo elastico simmetrico due volte connesso, ogni distorsione elementare induce il solo sforzo coniugato, allorchè si prende il centro di riduzione nel punto centrale dell'asse di simmetria.

Da questo teorema segue il corollario:

Lo sforzo totale indotto da una distorsione consistente in una traslazione relativa degli elementi delle faccie del taglio, è una forza la cui linea d'azione passa per il punto centrale dell'asse di simmetria.

Lo sforzo totale indotto da una distorsione, consistente in una rotazione relativa degli elementi delle faccie del taglio intorno ad un asse passante pel punto centrale dell'asse di simmetria, è una coppia.

Sarebbe poi facile dimostrare:

Se il corpo elastico ha un piano di simmetria normale all'asse di simmetria, il punto centrale è il luogo di intersezione dell'asse di simmetria col piano di simmetria.

7. Esaminiamo il caso in cui la duplice connessione sia di prima specie e la distorsione di ordine 6. Allora lo sforzo si riduce ad una coppia avente per asse l'asse di simmetria, quindi se consideriamo le azioni elastiche che sollecitano una faccia del taglio la loro resultante sarà nulla e di qui *resulta il teorema enunciato nel* § 1. Sarebbe facile completare questo teorema mostrando che *rispetto all'asse di simmetria il momento delle forze di tensione supera quello delle forze di compressione* e precisamente della quantità E_{66}.

In modo analogo supponiamo che il taglio sia condotto lungo il piano $x\,z$ e consideriamo la distorsione d'ordine 2. Lo sforzo indotto consisterà in una forza normale al taglio e la cui linea d'azione incontrerà l'asse di simmetria. Quindi anche in questo caso dovranno esistere elementi delle faccie del taglio soggetti a compressione, altri a tensione.

Ritornando all'esempio del § 1 potremo enunciare la proposizione: *se all'anello togliamo* (anzichè una fetta di grossezza proporzionale alla distanza dell'asse di simmetria) *una fetta di grossezza uniforme e poscia saldiamo le faccie della fenditura, parte di esse saranno tese e parte compresse. Le tensioni supereranno le pressioni* (e precisamente di E_{11}), *ma il momento delle prime sarà eguale al momento delle seconde rispetto all'asse di simmetria.*

Dai resultati precedenti si deduce con grande facilità che, se all'anello togliamo una fetta la cui grossezza è data da

$$s_2 - s_6 x$$

essendo x la distanza dell'asse di simmetria, saldando poi le faccie della fenditura si ingenererà uno sforzo normale alla sezione e la cui linea d'azione disterà dall'asse di simmetria di

$$h = \frac{s_6}{s_2}\,\frac{E_{66}}{E_{11}}.$$

Così si vede che scegliendo convenientemente il rapporto $\frac{s_6}{s_2}$ si potrà far passare questa linea d'azione per un punto qualsiasi della sezione.

Nella prima delle Note citate [1] abbiamo esaminato la distorsione che consiste nel far scorrere le due faccie del taglio l'una relativamente all'altra nel senso dell'asse di simmetria in modo da dare all'anello una forma leggermente elicoidale e quindi saldare fra loro le due faccie. Questa distorsione corrisponde ad una distorsione di ordine 3. Lo sforzo corrispondente ha perciò per linea d'azione l'asse di simmetria. Ne segue, che degli elementi

[1] Seduta del 5 febbraio 1905 (art. III, 2° esempio).

di una faccia del taglio, parte saranno stirati nel verso in cui si è fatto lo scorrimento, parte nel verso opposto, ed il momento delle prime azioni sarà eguale a quello delle altre per rapporto ad un asse normale alla sezione e che incontra l'asse di simmetria.

Non staremo a discutere altri casi particolari che pur non sono privi di interesse, ma che danno luogo a considerazioni ed a conclusioni analoghe a quelle che abbiamo ora svolte e formulate.

Matematica. — *Nuove applicazioni dei metodi di Riemann e Picard alla teoria di alcune equazioni alle derivate parziali.* Nota del prof. GUIDO FUBINI, presentata dal Socio U. DINI.

Il metodo di Riemann, completato dal metodo delle approssimazioni successive, fu esteso ad ampie classi di equazioni alle derivate parziali dai signori Bianchi (1), Niccoletti (2), Delassus (3), Holmgren (4); in un altro senso fu generalizzato da Leroux (5); e per tipi affatto distinti di equazioni detto metodo fu esteso dal prof. Volterra (6) e dai signori Tedone, Coulon e D'Adhémar, che ne semplificarono e generalizzarono i risultati. Esistono però certamente molte altre classi di equazioni alle derivate parziali, o di sistemi di tali equazioni, alla cui teoria si può con successo applicare il metodo di Riemann, convenientemente generalizzato. In questa Nota riassumo alcune prime ricerche (7) su una classe di equazioni lineari alle derivate parziali, in cui l'insieme dei termini contenenti le derivate di ordine massimo si può anche considerare come prodotto simbolico di più trasformazioni infinitesime reali $X_1, X_2, \ldots, X_m$.

Siano $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_m$ numeri interi positivi non nulli: le equazioni in discorso rientrano nel tipo:

$$(1) \qquad \sum_{r_1=0}^{\tau_1} \sum_{r_2=0}^{\tau_2} \cdots \sum_{r_m=0}^{\tau_m} b_{r_1 r_2 \ldots r_m} X_1^{r_1} X_2^{r_2} \ldots X_m^{r_m}(u) = 0$$

dove le b sono funzioni delle n variabili indipendenti, reali, finite e continue

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem. 1895.

(2) Atti della R. Accademia delle Scienze di Napoli Ser. 2ª, vol. 8° (1897). Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem. 1895.

(3) Annales de l'École Normale Supérieure (1895) (Supplément).

(4) Arkiv för Mathem., astronomi, och Fysik, Bd 1, Stockholm 1904.

(5) Annales de l'École Normale Supérieure, 1895; Journal de Mathém. 1898, 1900.

(6) Sur les vibrations, ecc. Acta Mathematica, tomo 18.

(7) Esse saranno pubblicate per disteso negli Atti dell'Accademia Gioenia, Catania 1905.

insieme alle derivate, che occorre considerare, nel campo in cui studieremo la nostra equazione. Si suppone $b_{\tau_1 \tau_2 \cdots \tau_m} = 1$.

I metodi, che noi svolgeremo, si possono applicare se le b soddisfano a certe relazioni, che noi determineremo più sotto, e se di più le X (moltiplicate, caso mai, per convenienti fattori) sono a due a due permutabili e sono di più a n a n linearmente indipendenti. Quest'ultima condizione non è essenziale, e si può spesso trascurare; quanto all'altra condizione che le X_i siano a due a due permutabili, essa si può, in qualche caso, sostituire con la condizione che tra le $X_1, X_2 \ldots, X_m$ ne esistano n linearmente indipendenti $X_1, X_2, \ldots, X_n$ a due a due permutabili, e che sussistano relazioni del tipo

$$(X_i X_k) = \lambda_{ik} X_i - \lambda_{ki} X_k \quad (i = 1, 2, \ldots, m ; k = 1, 2, \ldots, n)$$

dove le λ sono funzioni regolari nel campo, che si considera. Queste equazioni ci esprimono il fatto che, se noi dai punti di una traiettoria della X_i tiriamo le corrispondenti traiettorie della X_k, la superficie così ottenuta contiene ∞^1 traiettorie della X_i. Anche a queste equazioni più generali si può, con poche modificazioni, applicare il metodo di Riemann, che più sotto esporremo; il metodo delle approssimazioni successive di Picard non pare invece sempre applicabile, per quanto esso sia di riuscita sicura per classi particolari di tali equazioni: quelle p. es. che hanno coefficienti analitici (Le Roux e Delassus, loc. cit.).

I metodi, che qui studieremo, si applicano infine anche ai sistemi di equazioni del tipo (1).

In questa Nota cercherò soltanto di mettere in rilievo i fatti nuovi, che si presentano in questo ordine di ricerche, rimandando per maggiori particolari alle Memorie citate, e in particolare a quella del prof. Niccoletti, che riassume anche i risultati del prof. Bianchi. Supporrò quindi senz'altro $n = 3$, le X_i a due a due permutabili e a tre a tre linearmente indipendenti. Potrò dunque supporre scelte le variabili x_1, x_2, x_3 in guisa che sia $X_i = a_{i1}\frac{\partial}{\partial x_1} + a_{i2}\frac{\partial}{\partial x_2} + a_{i3}\frac{\partial}{\partial x_3}$ dove le a_{ik} sono costanti, $a_{11} = a_{22} = a_{33} = 1$, $a_{12} = a_{21} = a_{13} = a_{31} = a_{23} = a_{32} = 0$. Sia $F(u) = 0$ la nostra equazione, e sia $\Phi(v)$ il polinomio aggiunto di $F(u)$, determinato in guisa che $vF(u) - u\Phi(v)$ sia uguale identicamente alla somma $\frac{\partial L_1}{\partial x_1} + \frac{\partial L_2}{\partial x_2} + \frac{\partial L_3}{\partial x_3}$, dove le quantità L_1, L_2, L_3 sono espressioni lineari tanto nella u e derivate, quanto nella v e derivate. Anche il polinomio $\Phi(v)$ sarà una espressione del tipo (1). Con notazioni analoghe a quelle del prof. Bianchi, indicherò con $\Phi_{1\,2\,3}^{r_1 r_2 r_3}$ quella espressione, che si ottiene, prendendo l'insieme dei ter-

mini di $\Phi(v)$, che contengono la $\frac{\partial^{r_1+r_2+r_3} v}{\partial x_1^{r_1}\,\partial x_2^{r_2}\,\partial x_3^{r_3}}$ e le sue derivate, e sostituendovi v al posto di quella derivata $\frac{\partial^{r_1+r_2+r_3} v}{\partial x_1^{r_1}\,\partial x_2^{r_2}\,\partial x_3^{r_3}}$. Sarà in particolare $\Phi_{123}^{000} = \Phi$; porrò poi $\Phi_1^{r_1} = \Phi_{1\,23}^{r_1\,00}$, $\Phi_{12}^{r_1 r_2} = \Phi_{1\,2\,3}^{r_1 r_2 0}$, ecc. Per la formola fondamentale di Bianchi-Niccoletti avremo:

$$(2) \qquad v\,\mathrm{F}(u) - u\Phi(v) = \frac{\partial \mathrm{L}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \mathrm{L}_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \mathrm{L}_3}{\partial x_3}$$

dove è

$$(3) \qquad \mathrm{L}_1 = \mathrm{Z}_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_2}\mathrm{Z}_{12} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_3}\mathrm{Z}_{13} + \frac{1}{3}\frac{\partial^2 \mathrm{Z}_{123}}{\partial x_2\,\partial x_3}$$

e analoghe.

Si è posto in queste formule:

$$\mathrm{Z}_1 = \sum_{r_1=1}^{\tau-\tau_2-\tau_3} (-1)^{r_1} \frac{\partial^{r_1-1} u}{\partial x_1^{r_1-1}}\,\Phi_1^{(r_1)}(v)\ ;\ \mathrm{Z}_{12} =$$

$$= \sum_{r_2=1}^{\tau-\tau_1-\tau_3} \sum_{r_1=1}^{\tau-\tau_2-\tau_3} (-1)^{r_2+r_1} \frac{\partial^{r_2+r_1-2} u}{\partial x_1^{r_1-1}\,\partial x_2^{r_2-1}}\,\Phi_{12}^{r_1 r_2}$$

$$\mathrm{Z}_{123} = \sum_{r_1=1}^{\tau-\tau_2-\tau_3} \sum_{r_2=1}^{\tau-\tau_1-\tau_3} \sum_{r_3=1}^{\tau-\tau_2-\tau_3} (-1)^{r_1+r_2+r_3} \frac{\partial^{r_1+r_2+r_3-3} u}{\partial x_1^{r_1-1}\,\partial x_2^{r_2-1}\,\partial x_3^{r_3-1}}\,\Phi_{123}^{r_1 r_2 r_3}$$

ecc. ecc., dove è $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_m$.

Sia ora Σ una superficie e sia R una regione tale, che le rette uscenti da un suo punto generico A coi coseni di direzione proporzionali ad a_{i1}, a_{i2}, a_{i3} la incontrino in un punto e in un punto soltanto. Il metodo delle approssimazioni successive dimostra che in R esiste ed è finito e continuo insieme a tutte le derivate che occorre considerare un integrale u dell'equazione $\mathrm{F}(u) = 0$, il quale su Σ assume valori prefissati a piacere, insieme alle sue derivate di ordine $1, 2, \ldots \tau - 1$. Basta a tal uopo che questi valori dati su Σ siano scelti in modo compatibile. Sia A un punto di R; le parallele ai tre assi coordinati, condotte dal punto A, incontrino Σ in tre punti $\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \mathrm{A}_3$. Supporremo che $\mathrm{AA}_1, \mathrm{AA}_2, \mathrm{AA}_3$ siano orientate nel verso positivo, e che le $\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, \mathrm{X}_3$ siano state scelte in guisa che nessuna delle a_{ik} sia negativa. Supporremo che le « b » siano legate da alcune condizioni, che si possono esprimere concisamente così: Nel tetraedro a base curva $\mathrm{AA}_1\,\mathrm{A}_2\,\mathrm{A}_3$ esiste una funzione $\psi(x_1, x_2, x_3)$ finita e continua, insieme alle derivate di ordine $1, 2, \ldots, \tau - 1$ la quale sui piani $x_i = 0$ soddisfa rispettivamente alle equazioni $\Phi_i^{r_i} = 0$ $(r_i \leq \tau + \tau_i - \tau_1 - \tau_2 - \tau_3)$ e sugli assi

$x_i = x_k = 0$ soddisfa rispettivamente alle equazioni $\Phi_{ik}^{r_i r_k} = 0$ $(r_i \leq \tau + \tau_i - \tau_1 - \tau_2 - \tau_3)$ $(r_k \leq \tau + \tau_k - \tau_1 - \tau_2 - \tau_3)$ $(i, k = 1, 2, 3)$. In altre parole, le condizioni in discorso tra i coefficienti b ci esprimono che queste limitazioni, imposte a una funzione ψ sugli assi e sui piani coordinati, non sono contradittorie. Equazioni, per cui queste condizioni sono soddisfatte, sono p. es. le seguenti:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z}\right)\left[\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y\,\partial z}-\frac{\partial^2(\lambda u)}{\partial y\,\partial z}-\frac{\partial^2(\mu u)}{\partial z\,\partial x}-\frac{\partial^2(\nu u)}{\partial x\,\partial y}+\right.$$
$$\left.+\frac{\partial(\mathrm{A}u)}{\partial x}+\frac{\partial(\mathrm{B}u)}{\partial y}+\frac{(\partial \mathrm{C}u)}{\partial z}\right]$$
(I°)
$$-\frac{\partial^3(\varepsilon u)}{\partial x\,\partial y\,\partial z}+\frac{\partial^2(au)}{\partial y\,\partial z}+\frac{\partial^2(bu)}{\partial z\,\partial x}+\frac{\partial^2(cu)}{\partial x\,\partial y}+$$
$$+p\frac{\partial u}{\partial x}+q\frac{\partial u}{\partial y}+r\frac{\partial u}{\partial z}+tu=0$$

dove x, y, z sono le variabili indipendenti, $\lambda, \mu, \nu, \mathrm{A}, \mathrm{B}, \mathrm{C}, \varepsilon, a, b, c, p, q, r, t$ sono funzioni regolari di queste variabili, e di più sono soddisfatte le equazioni:

$$c = \varepsilon\nu + \frac{\partial \nu}{\partial z} \quad ; \quad b = \varepsilon\mu + \frac{\partial \mu}{\partial y} \quad ; \quad a = \varepsilon\lambda + \frac{\partial \lambda}{\partial x}$$

(II°)
$$\prod_{i=1}^{m}\left(a_{i1}\frac{\partial}{\partial x}+a_{i2}\frac{\partial}{\partial y}+a_{i3}\frac{\partial}{\partial z}\right)u+\mathrm{M}u=0$$

dove le a sono costanti, le x, y, z sono le variabili indipendenti, M è una funzione regolare di x, y, z.

Questi infatti sono i tipi più semplici di equazioni, cui si possono applicare le seguenti considerazioni.

Noi supporremo di essere sempre nel caso, in cui esiste una funzione ψ, soddisfacente alle condizioni più sopra accennate.

Il metodo delle approssimazioni successive dimostra che: *Nel tetraedro* $\mathrm{AA_1A_2A_3}$ *esiste una funzione v, che sulle faccie piane e sugli spigoli rettilinei del tetraedro soddisfa alle condizioni, testè imposte alla* ψ; *questa funzione v è poi entro il tetraedro finita e continua, insieme a tutte le derivate che occorre considerare, eccetto che su quelle porzioni di piano, che sono limitate da uno degli assi coordinati e da uno dei raggi* $x_1 - x_1^0 : x_2 - x_2^0 : x_3 - x_3^0 = a_{i1} : a_{i2} : a_{i3}$ $(i \geq 4)$ $(x_i \geq x_i^0)$ *dove con* (x_i^0) *indico le coordinate del punto* A. *Su queste porzioni di piano la v è continua insieme alle derivate di ordine* $1, 2, \ldots, \tau - 3$. Se noi

nelle (2) al posto di u, v poniamo gli integrali in discorso delle equazioni $F(u) = 0$, $\Phi(v) = 0$, il primo membro risulterà nullo: sarà quindi nullo il secondo membro di (2) e sarà quindi nullo anche l'integrale

$$\int_S \left(\frac{\partial L_1}{\partial x_1} + \frac{\partial L_2}{\partial x_2} + \frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right) dS$$

esteso al volume S del tetraedro. Si *dimostra* ora che anche nel caso attuale è lecita l'integrazione per parti; cosicchè indicando con σ_1, σ_2, σ_3 rispettivamente i triangoli AA_2A_3, AA_3A_1, AA_1A_2 sarà

$$(4) \qquad \begin{aligned} 0 = &\int_{\sigma_1} L_1 \, d\sigma_1 + \int_{\sigma_2} L_2 \, d\sigma_2 + \int_{\sigma_3} L_3 \, d\sigma_3 + \\ &+ \int_{\Sigma} (L_1 \cos \nu x_1 + L_2 \cos \nu x_2 + L_3 \cos \nu x_3) \, d\Sigma \end{aligned}$$

dove con ν indico la normale a Σ. Degli integrali, che compariscono nel secondo membro di (4), l'ultimo è noto in virtù delle condizioni iniziali, imposte alla u. Il terzo degli integrali, che compariscono nel secondo membro della (4) ($\int L_3 \, d\sigma_3$) si riduce (poichè su σ_3 abbiamo che $Z_3 = 0$) all'integrale:

$$\frac{1}{2} \int_{\sigma_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_1} \left(Z_{31} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_2} Z_{123} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(Z_{32} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_1} Z_{123} \right) \right\} dx_2 \, dx_1 .$$

Facciamo una nuova integrazione per parti: questo integrale si muta in un integrale esteso al contorno del triangolo AA_1A_2, ossia si trasforma nella somma di tre integrali:

Il primo di essi è un integrale esteso al lato curvilineo A_1A_2 e rappresenta una quantità nota in virtù delle condizioni iniziali imposte alla u su Σ; il secondo è l'integrale $\frac{1}{2} \int_A^{A_2} \left(Z_{31} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_2} Z_{123} \right) dx_2$; ora, poichè sul segmento AA_2 si ha che $Z_{31} = 0$, questo integrale diventa

$$\frac{1}{6} \int_A^{A_2} \frac{\partial}{\partial x_2} (Z_{123}) \, dx_2 = \frac{1}{6} [Z_{123}(A_2) - Z_{123}(A)]$$

dove con $Z_{123}(A_2)$, $Z_{123}(A)$ indico i valori, che Z_{123} assume rispettivamente nei punti A_2, A. Si ricordi che $Z_{123}(A_2)$ è una quantità nota in virtù delle condizioni iniziali imposte alla u su Σ.

Ora notiamo che analoghe considerazioni si possono fare sull'integrale (esteso al segmento AA_1) $\int_{AA_1} \left(Z_{32} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_1} Z_{123} \right) dx_1$ e che quanto abbiamo

detto per l'integrale $\int L_3 \, d\sigma_3$ si può ripetere per gli integrali $\int L_1 \, d\sigma_1$, $\int L \, d\sigma_2$. Otterremo in conclusione che la (4) diventa

$$0 = Z_{123}(A) + H$$

dove H è una certa espressione, completamente nota in virtù delle condizioni iniziali, imposte alla u su Σ. In conclusione quindi il metodo di Riemann ci determina il valore che Z_{123} ha in un punto generico A di R, o, in altre parole, riduce l'integrazione dell'equazione $F(u) = 0$ all'integrazione dell'equazione

$$Z_{123}(A) = H$$

che è un'equazione di ordine inferiore. Per le equazioni I^e, p. es., il metodo di Riemann riduce l'integrazione a sole quadrature; per un'equazione, in cui sia $m = 5$, $\tau_i = 1$ $(i \leq 5)$, il metodo di Riemann riduce l'integrazione all'integrazione di un'equazione, che con un cambiamento proiettivo di variabili si può trasformare in un'equazione differenziale in due variabili indipendenti del secondo ordine di tipo iperbolico. In tutti questi casi dunque il metodo di Riemann, oltre a trasformare l'equazione in un'equazione più semplice, dimostra contemporaneamente i teoremi di unicità: nel caso generale questi teoremi risulteranno dimostrati con una successiva applicazione del metodo di Riemann.

Fisica matematica. — *Sulla teoria del solenoide elettrodinamico*. Nota del prof. Giuseppe Picciati, presentata dal Socio V. Volterra.

Secondo il concetto di Ampère un solenoide è costituito da un sistema di correnti chiuse, tutte di uguale intensità, piane, geometricamente uguali, equidistanti e disposte normalmente ad una linea, retta o curva, luogo dei loro centri di figura, e che dicesi asse del solenoide. In pratica ci si contenta di realizzare un sistema che si comporta come un solenoide avvolgendo ad elica sopra un cilindro un filo metallico isolato. Se il passo è abbastanza piccolo si considera ogni spira costituita di un circuito piano circolare e di un tratto rettilineo di collegamento, in modo che si può dire che l'elica percorsa da corrente equivale ad un solenoide e ad una corrente rettilinea parallela all'asse del cilindro. Riconducendo il filo parallelamente all'asse, da un estremo all'altro dell'elica, si neutralizza l'effetto di questa corrente rettilinea: è ciò che si fa nei solenoidi con i quali si vogliono mettere in evidenza le analogie fra i campi generati da correnti e quelli prodotti da

magneti. In generale però l'effetto del tratto di corrente rettilinea parallela all'asse è così piccolo che si può trascurare, e riguardare quindi una elica come un semplice solenoide. Nei trattati di Fisica si studia il campo prodotto da un solenoide cilindrico rettilineo così costituito, limitatamente però al caso in cui la distanza fra due spire consecutive sia infinitesima rispetto al raggio del cilindro, ricorrendo alle proprietà del campo prodotto da una corrente circolare, ed al principio della equivalenza fra una corrente in circuito chiuso ed una lamina magnetica avente lo stesso perimetro.

Valendosi invece delle proprietà del campo prodotto da una corrente costante elicoidale indefinita [1] si può effettuare in generale lo studio del campo prodotto da un solenoide o rocchetto, teoricamente indefinito, praticamente assai lungo rispetto al raggio.

Oltre il ritrovare, quando il passo sia infinitesimo rispetto al raggio, le proprietà dei rocchetti delle quali, come è noto, spesso ci si vale per ottenere campi magnetici sensibilmente uniformi, altre se ne ricavano, quando invece il passo non sia troppo piccolo, per i punti dell'asse o vicinissimi a lui.

Si ha cioè per questi: la forza elettrica e magnetica sono fra loro ortogonali; quella elettrica è diretta secondo la normale all'elica, quella magnetica ha inclinazione costante sull'asse. Nell'intervallo di ogni passo la forza magnetica, e quindi anche la sua componente normale all'asse, compiendo una rotazione di 360°, essa può imprimere un moto rotatorio ad un ago magnetico piccolissimo il cui baricentro scorra sull'asse del cilindro (vedi il § 2).

§ 1°. Si consideri un conduttore filiforme indefinito disposto ad elica di parametro $m > 0$, immerso in un dielettrico indefinito, isotropo, impolarizzabile ed in quiete.

Riferendoci a coordinate elicoidali, legate alle cartesiane dalle relazioni

$$(1) \qquad x = \varrho_1 \cos\varrho_3 \ , \ y = \varrho_1 \operatorname{sen}\varrho_3 \ , \ z = \varrho_2 + m\varrho_3 = m(\theta + \varrho_3) \, ,$$

corrisponda l'elica data ai valori $\varrho_1' = \mathrm{R}$, $\varrho_2' = 0$, e sia percorsa da una corrente diretta in modo da formare un angolo acuto con la direzione positiva dell'asse z. Se I indica la misura della corrente in unità elettromagnetiche, le componenti della forza elettrica X, Y, Z, e della magnetica L, M, N secondo $x\,y\,z$ sono date [2] dalle seguenti formole:

$$(2) \qquad \begin{cases} \mathrm{X} = -\mathrm{I}\sqrt{\mathrm{R}^2 + m^2}\left\{\dfrac{d\omega}{d\varrho_1}\cos\varrho_3 + \dfrac{1}{\varrho_1}\dfrac{d\omega}{d\theta}\operatorname{sen}\varrho_3\right\} , \\ \mathrm{Y} = -\mathrm{I}\sqrt{\mathrm{R}^2 + m^2}\left\{\dfrac{d\omega}{d\varrho_1}\operatorname{sen}\varrho_3 - \dfrac{1}{\varrho_1}\dfrac{d\omega}{d\theta}\cos\varrho_3\right\} , \\ \mathrm{Z} = -\mathrm{I}\dfrac{\sqrt{\mathrm{R}^2 + m^2}}{m}\dfrac{d\omega}{d\theta} \, , \end{cases}$$

[1] Vedi la mia Nota, Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem. 1905.

[2] Vedi Nota citata.

$$(3)\qquad \begin{cases} L = I\left\{\left(\frac{m}{\varrho_1}\frac{d\omega}{d\theta} + \frac{R}{m}\frac{d\omega_3}{d\theta}\right)\cos\varrho_3 - \left(m\frac{d\omega}{d\varrho_1} - \frac{R}{m}\frac{d\omega_1}{d\theta}\right)\operatorname{sen}\varrho_3\right\}, \\ M = I\left\{\left(\frac{m}{\varrho_1}\frac{d\omega}{d\theta} + \frac{R}{m}\frac{d\omega_3}{d\theta}\right)\operatorname{sen}\varrho_3 + \left(m\frac{d\omega}{d\varrho_1} - \frac{R}{m}\frac{d\omega_1}{d\theta}\right)\cos\varrho_3\right\}, \\ N = -IR\left\{\frac{d\omega_3}{d\varrho_1} + \frac{\omega_3}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_1}\frac{d\omega_1}{d\theta}\right\}. \end{cases}$$

In esse le $\omega, \omega_1, \omega_3$, quando ci riferiamo a punti interni al cilindro su cui è tracciata l'elica, sono:

$$(4)\qquad \begin{cases} \omega = \frac{2\pi}{m}\sum_1^\infty i\, H_1^n\left(\frac{in R}{m}\right) J^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\cos n\theta, \\ \omega_1 = \frac{\pi}{m}\sum_1^\infty i\left[H_1^{n+1}\left(\frac{in R}{m}\right) J^{n+1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) - \right. \\ \qquad\qquad \left. - H_1^{n-1}\left(\frac{in R}{m}\right) J^{n-1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\right]\cos n\theta, \qquad (\varrho_1 < R) \\ \omega_3 = \frac{\varrho_1}{Rm} + \frac{\pi}{m}\sum_1^\infty i\left[H_1^{n+1}\left(\frac{in R}{m}\right) J^{n+1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) + \right. \\ \qquad\qquad \left. + H_1^{n-1}\left(\frac{in R}{m}\right) J^{n-1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\right]\cos n\theta, \end{cases}$$

mentre per i punti esterni si ha

$$(5)\qquad \begin{cases} \omega = -\frac{2}{m}\log\varrho_1 + \frac{2\pi}{m}\sum_1^\infty i\, H_1^n\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J\left(\frac{in R}{m}\right)\cos n\theta \\ \omega_1 = \frac{\pi i}{m}\sum_1^\infty i\left[H_1^{n+1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^{n+1}\left(\frac{in R}{m}\right) - \right. \\ \qquad\qquad \left. - H_1^{n-1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^{n-1}\left(\frac{in R}{m}\right)\right]\operatorname{sen} n\theta \qquad (\varrho_1 > R) \\ \omega_3 = \frac{R}{m\varrho_1} + \frac{\pi}{m}\sum_1^\infty i\left[H_1^{n+1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^{n+1}\left(\frac{in R}{m}\right) + \right. \\ \qquad\qquad \left. + H_1^{n-1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) J^{n-1}\left(\frac{in R}{m}\right)\right]\cos n\theta \end{cases}$$

indicando le J le funzioni cilindriche di 1ª specie e le H_1 funzioni cilindriche di 3ª specie o di Hankel.

2. Esaminiamo dapprima il campo per i punti interni al cilindro; dovremo nelle (2) (3) sostituire per $\omega, \omega_1, \omega_3$ le espressioni (4); se allora

facciamo uso delle relazioni fra le funzioni cilindriche in generale,

$$2\frac{dC^{\nu}(x)}{dx} = C^{\nu-1}(x) + C^{\nu+1}(x),$$

$$\frac{dC^{\nu}(x)}{dx} = -\frac{\nu}{x}C^{\nu}(x) + C^{\nu-1}(x) = \frac{\nu}{x}C^{\nu}(x) - C^{\nu+1}(x),$$

possiamo dare alle componenti delle forze elettromagnetiche la forma seguente :

$$(6)\quad \begin{cases} X = \dfrac{2\pi I\sqrt{R^2+m^2}}{m}\left\{\dfrac{R\cos\varrho_3}{4m^2}\sum_1^{\infty} in(H_{1R}^{n-1}+H_{1R}^{n+1})(J_{\rho_1}^{n-1}-J_{\rho_1}^{n+1})\cos n\theta \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{\operatorname{sen}\varrho_3}{\varrho_1}\sum_1^{\infty} in\,H_{1R}^{n}J_{\rho_1}^{n}\operatorname{sen} n\theta\right\}, \\ Y = \dfrac{2\pi I\sqrt{R^2+m^2}}{m}\left\{\dfrac{R\operatorname{sen}\varrho_3}{4m^2}\sum_1^{\infty} in(H_{1R}^{n-1}+H_{1R}^{n+1})(J_{\rho_1}^{n-1}-J_{\rho_1}^{n+1})\cos n\theta \right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{\cos\varrho_3}{\varrho_1}\sum_1^{\infty} in\,H_{1R}^{n}J_{\rho_1}^{n}\operatorname{sen} n\theta\right\}, \\ Z = \dfrac{2\pi I\sqrt{R^2+m^2}}{m^2}\sum_1^{\infty} in\,H_{1R}^{n}J_{\rho_1}^{n}\operatorname{sen} n\theta, \end{cases}$$

$$(7)\quad \begin{cases} L = -\dfrac{\pi I}{m}\left\{\cos\varrho_3\sum_1^{\infty} in\left[\dfrac{2m}{\varrho_1}H_{1R}^{n}J_{\rho_1}^{n} + \dfrac{R}{m}(H_{1R}^{n+1}J_{\rho_1}^{n+1}+H_{1R}^{n-1}J_{\rho_1}^{n-1})\right]\operatorname{sen} n\theta \right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{R\operatorname{sen}\varrho_3}{2m}\sum_1^{\infty} in(H_{1R}^{n+1}-H_{1R}^{n-1})(J_{\rho_1}^{n+1}+J_{\rho_1}^{n-1})\cos n\theta\right\}, \\ M = -\dfrac{\pi I}{m}\left\{\operatorname{sen}\varrho_3\sum_1^{\infty} in\left[\dfrac{2m}{\varrho_1}H_{1R}^{n}J_{\rho_1}^{n} + \dfrac{R}{m}(H_{1R}^{n+1}J_{\rho_1}^{n+1}+H_{1R}^{n-1}J_{\rho_1}^{n-1})\right]\operatorname{sen} n\theta \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{R\cos\varrho_3}{2m}\sum_1^{\infty} in(H_{1R}^{n+1}-H_{1R}^{n-1})(J_{\rho_1}^{n+1}+J_{\rho_1}^{n-1})\cos n\theta\right\}, \\ N = -\dfrac{2I}{m} + \dfrac{\pi I R\varrho_1}{2m^3}\sum_1^{\infty} in(H_{1R}^{n+1}-H_{1R}^{n-1})(J_{\rho_1}^{n+1}+J_{\rho_1}^{n-1})\cos n\theta, \end{cases}$$

avendo, per brevità, posto

$$H_1^{\nu}\left(\frac{inR}{m}\right) = H_{1R}^{\nu} \quad , \quad J^{\nu}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) = J_{\rho_1}^{\nu} \text{ per } \nu = n-1\,,\, n\,,\, n+1\,.$$

Esaminiamo ora il comportamento del campo per i punti dell'asse del cilindro od a lui vicinissimi. Per le (1) si possono individuare i punti dell'asse come quelli per i quali $\varrho_1 = 0$, $\theta = 0$, ossia $x = 0$, $y = 0$, $z = m\varrho_3$: ricordando che

$$J^0(0) = 1 \quad , \quad J^n(0) = 0 \quad , \quad \lim_{\rho_1=0}\left[\frac{J^1\left(\frac{i\varrho_1}{m}\right)}{\varrho_1}\right] = \frac{i}{2m}\,,$$

ed inoltre che

$$H_1^2\left(\frac{iR}{m}\right) = \frac{2m}{iR} H_1^1\left(\frac{iR}{m}\right) - H_1^0\left(\frac{iR}{m}\right),$$

le (6) (7) divengono:

$$(8)\quad \begin{cases} X = \dfrac{\pi IR\sqrt{R^2+m^2}}{2m^3}\, i\,(H_{1R}^0 + H_{1R}^2)\cos\varrho_3 = \dfrac{\pi I\sqrt{R^2+m^2}}{m^2} H_1^1\left(\dfrac{iR}{m}\right)\cos\varrho_3, \\ Y = \dfrac{\pi IR\sqrt{R^2+m^2}}{2m^3}\, i\,(H_{1R}^0 + H_{1R}^2)\operatorname{sen}\varrho_3 = \dfrac{\pi I\sqrt{R^2+m^2}}{m^2} H_1^1\left(\dfrac{iR}{m}\right)\operatorname{sen}\varrho_3, \\ Z = 0, \end{cases}$$

$$(9)\quad \begin{cases} L = \dfrac{\pi IR}{2m^2}\, i\,(H_{1R}^2 - H_{1R}^0)\operatorname{sen}\varrho_3 = -\dfrac{\pi I}{m}\left\{\dfrac{iR}{m} H_1^0\left(\dfrac{iR}{m}\right) - H_1^1\left(\dfrac{iR}{m}\right)\right\}\operatorname{sen}\varrho_3, \\ M = -\dfrac{\pi IR}{2m^2}\, i\,(H_{1R}^2 - H_{1R}^0)\cos\varrho_3 = \dfrac{\pi I}{m}\left\{\dfrac{iR}{m} H_1^0\left(\dfrac{iR}{m}\right) - H_1^1\left(\dfrac{iR}{m}\right)\right\}\cos\varrho_3, \\ N = -\dfrac{2I}{m}. \end{cases}$$

Per i punti dell'asse le due forze elettrica e magnetica sono quindi fra loro ortogonali; quella elettrica è in ogni punto diretta secondo la normale all'elica, quella magnetica ha inclinazione costante sull'asse del cilindro. Perciò nell'intervallo di un passo, cioè fra $z = m\varrho_3$ e $z = m(\varrho_3 + 2\pi)$, la forza magnetica, e quindi anche la sua componente normale all'asse, compie una rotazione di 360°. Se si considera ora un ago magnetico, di lunghezza piccolissima rispetto al diametro del cilindro, e se, supposto questo verticale, si sospende in modo da poter ruotare in un piano orizzontale attorno al baricentro, situato sull'asse del cilindro, l'ago, supposto non soggetto all'azione terrestre, dovrà in punti distanti fra loro di $\left(s + \frac{1}{4}\right) 2\pi m$, essendo $2\pi m$ il passo e per s intero, assumere due direzioni formanti un angolo di 90°. Se si considera poi l'ago mobile in modo che il suo baricentro descriva l'asse del cilindro di moto uniforme (con velocità non troppo grande) risulta facilmente dalla relativa equazione del movimento che l'ago dovrà assumere un moto di rotazione attorno all'asse del cilindro.

Invece per un ago soggetto all'azione magnetica terrestre l'angolo formato dalle due direzioni sopradette, è, salvo il caso di correnti di intensità grandissima, assai minore di 90°. Ciò si riconosce subito tenendo conto dell'ordine di grandezza della componente normale all'asse del cilindro della forza magnetica, che la corrente esercita, di fronte alla forza magnetica terrestre. Se si considera, per esempio, $R = \text{cm } 20$, $m = \text{cm } 20$ si ottiene dalle (9) per $\sqrt{L^2 + M^2}$ il valore 0,1027.I; quindi, anche per correnti rela-

tivamente intense, questa forza non è molto grande rispetto alla componente orizzontale H del magnetismo terrestre (1). Valori minori si hanno per questa forza quando si prenda più piccolo il passo. Distruggendo però l'azione terrestre sull'ago si dovranno ottenere gli stessi fenomeni. Per questo basta collocare l'asse del cilindro nel meridiano magnetico, in modo che la forza magnetica terrestre sia diretta secondo l'asse stesso, e disporre l'ago in modo che possa ruotare solo in un piano normale all'asse del cilindro.

3. Consideriamo ora l'elica a spire molto serrate, cioè tale che il passo $2\pi m$ sia infinitesimo rispetto a $2\pi R$, in modo da essere trascurabile $\frac{m}{R}$, essendo però nel tempo stesso una quantità finita $\frac{I}{m} = 2\pi I \frac{I}{2\pi m} = 2\pi I \mu$, indicando μ il numero delle spire per unità di lunghezza. Per determinare allora i valori delle forze elettromagnetiche è necessario valersi delle espressioni assintotiche delle funzioni cilindriche per argomenti grandissimi.

Riferiamoci sempre al caso di $\varrho_1 < R$: nelle (6) (7) compariscono termini del tipo $n H_1^{\nu}\left(\frac{inR}{m}\right) J^{\nu'}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)$, potendo ν, ν' prendere uno qualunque dei valori $n = 1, n, n+1$.

Per valori grandissimi dell'argomento i valori assintotici di $H(ix)$, $J^{\nu}(ix)$ sono (2):

$$(10)\quad \begin{cases} J^{\nu}(ix) \backsim \dfrac{P_s(xi) + iQ_s(xi)}{\sqrt{2\pi x}}\, e^{-x-\frac{\nu+1}{2}\pi i} + \dfrac{P_s(xi) - iQ_s(xi)}{\sqrt{2\pi x}}\, e^{x+\frac{\nu\pi i}{2}}, \\ H_1^{\nu}(ix) \backsim \sqrt{\dfrac{2}{\pi x i}}\,[P_s(xi) + iQ_s(xi)]\, e^{-x-\frac{2\nu+1}{4}\pi i}, \end{cases}$$

essendo $P_s(xi)$ e $Q_s(xi)$ polinomi della forma:

$$P_s(xi) = 1 + \sum_{r=1}^{r \leqq \frac{s}{2}} \frac{(-1)^r}{(2r)!} \frac{\left(\nu^2 - \frac{1^2}{4}\right)\left(\nu^2 - \frac{3^2}{4}\right)\left(\nu^2 - \frac{5^2}{4}\right) \cdots \left[\nu^2 - \frac{(4r-1)^2}{4}\right]}{(2xi)^{2r}},$$

$$Q_s(xi) = \sum_{r=0}^{r \leqq \frac{s-1}{2}} \frac{(-1)^r}{(2r+1)!} \frac{\left(\nu^2 - \frac{1^2}{4}\right)\left(\nu^2 - \frac{3^2}{4}\right) \cdots \left[\nu^2 - \frac{(4r+1)^2}{4}\right]}{(2xi)^{2r+1}}.$$

(1) A Roma nel 1902 era H = 0,2344.

(2) Vedi Nielsen, *Handbuch der Theorie der Cylinderfunctionen*, pag. 156.

Si ottiene quindi per $n\mathrm{H}_1^{\nu}\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)\mathrm{J}^{\nu'}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)$ il seguente valore assintotico:

$$n\mathrm{H}_1^{\nu}\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)\mathrm{J}^{\nu'}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right) \backsim \frac{m}{\pi\sqrt{\mathrm{R}\varrho_1}}\left[\mathrm{P}_s\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)+i\mathrm{Q}_s\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)\right]$$

$$\text{(11)}\qquad \left\{\left[\mathrm{P}_s\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)+i\mathrm{Q}_s\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\right]e^{\frac{-n(\mathrm{R}+\varrho_1)}{m}-\frac{(\nu+\nu'+2)}{2}\pi i}\right.$$

$$\left.+\left[\mathrm{P}_s\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)-i\mathrm{Q}_s\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\right]e^{\frac{-n(\mathrm{R}-\varrho_1)}{m}-\frac{(\nu+1-\nu')}{2}\pi i}\right\}.$$

Ora purchè non sia il punto considerato vicinissimo al cilindro, ciò che è da escludersi, giacchè non sarebbe più legittimo riguardare il filo come una linea (cioè non si potrebbe prescindere, come si è fatto, dallo spessore del filo stesso) la (11) mostra come si possa trascurare $n\mathrm{H}_1^{\nu}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)\mathrm{J}^{\nu'}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)$ come infinitesimo d'ordine superiore ad una qualunque potenza di $\frac{m}{\mathrm{R}}$. Le (6), (7) danno quindi per i punti interni al solenoide:

$$\text{(12)}\qquad \begin{cases} \mathrm{X}=0\ ,\ \mathrm{Y}=0\ ,\ \mathrm{Z}=0, \\ \mathrm{L}=0\ ,\ \mathrm{M}=0\ ,\ \mathrm{N}=-\frac{2\mathrm{I}}{m}=-4\pi\mathrm{I}\mu\ , \end{cases}$$

resultato perfettamente concordante con quello già noto [1].

4. Esaminiamo ora il campo nei punti esterni al cilindro, cioè per $\varrho_1 > \mathrm{R}$: le (2) (3) danno, mediante le (5), per le forze elettromagnetiche, le espressioni:

$$\text{(13)}\qquad \begin{cases} \mathrm{X}=\frac{2\mathrm{I}\sqrt{\mathrm{R}^2+m^2}}{m}\frac{\cos\varrho_3}{\varrho_1}+\mathrm{X}', \\ \mathrm{Y}=\frac{2\mathrm{I}\sqrt{\mathrm{R}^2+m^2}}{m}\frac{\operatorname{sen}\varrho_3}{\varrho_1}+\mathrm{Y}', \\ \mathrm{Z}=\mathrm{Z}', \end{cases}$$

$$\text{(14)}\qquad \begin{cases} \mathrm{L}=\ \ \frac{2\mathrm{I}}{m}\frac{m\operatorname{sen}\varrho_3}{\varrho_1}+\mathrm{L}', \\ \mathrm{M}=-\frac{2\mathrm{I}}{m}\frac{m\cos\varrho_3}{\varrho_1}+\mathrm{M}', \\ \mathrm{N}=\ \ \frac{2\mathrm{I}}{m}+\mathrm{N}', \end{cases}$$

[1] Vedi il *Cours d'Electricité* par H. Pellat, pag. 66.

nelle quali X', Y', Z', L', M', N' indicano le espressioni stesse (6) (7), dopo che in esse si è sostituito alle H^{ν}_{1R} le $J^{\nu}_{R} = J^{\nu}\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)$, ed alle $J^{\nu}_{1\varrho_1}$ le $H^{\nu}_{1\varrho_1} = H^{\nu}_{1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)$ per $\nu = n-1, n, n+1$.

Consideriamo poi il caso in cui è $\frac{m}{\mathrm{R}}$ trascurabile, mentre $\frac{\mathrm{I}}{m} = 2\pi\mathrm{I}\mu$ è una quantità finita; la (11), scambiato in essa R con ϱ_1 e viceversa, ci mostra che si può trascurare $nH^{\nu}_{1}\left(\frac{in\varrho_1}{m}\right)J^{\nu}\left(\frac{in\mathrm{R}}{m}\right)$ quando si escluda, per la ragione detta prima, la considerazione dei punti vicinissimi al cilindro. Onde, con l'ordine di approssimazione considerato, le (13) (14) danno

$$(15)\qquad \begin{cases} \mathrm{X} = 4\pi\mathrm{I}\mu\mathrm{R}\,\dfrac{\cos\varrho_3}{\varrho_1}\ ,\ \mathrm{Y} = 4\pi\mathrm{I}\mu\mathrm{R}\,\dfrac{\operatorname{sen}\varrho_3}{\varrho_1}\ ,\ \mathrm{Z} = 0 \\ \mathrm{L} = 0 \qquad\qquad \mathrm{M} = 0 \qquad\qquad \mathrm{N} = 0 \end{cases}$$

cioè, come è noto, il campo magnetico del rocchetto all'esterno è nullo. Le (15) esprimono inoltre il modo di variare della forza elettrica per i punti esterni al rocchetto.

5. Quando si voglia mettersi nelle condizioni di quei solenoidi nei quali il filo è ricondotto parallelamente all'asse del cilindro da un estremo all'altro della elica, basta aggiungere il campo dovuto ad una corrente rettilinea, indefinita, della stessa intensità, parallela all'asse, alla distanza R e diretta nel senso negativo dell'asse z. Supposta nel piano xz, il campo da essa prodotto è

$$(16)\qquad \begin{cases} \mathrm{X}_1 = -\dfrac{2\mathrm{I}(x-\mathrm{R})}{(x-\mathrm{R})^2+y^2}\ ,\ \mathrm{Y}_1 = -\dfrac{2\mathrm{I}y}{(x-\mathrm{R})^2+y^2}\ ,\ \mathrm{Z}_1 = 0 \\ \mathrm{L}_1 = -\dfrac{2\mathrm{I}y}{(x-\mathrm{R})^2+y^2}\ ,\ \mathrm{M}_1 = \dfrac{2\mathrm{I}(x-\mathrm{R})}{(x-\mathrm{R})^2+y^2}\ ,\ \mathrm{N}_1 = 0 \end{cases}$$

quindi l'aggiunta delle (16) alle corrispondenti componenti già determinate per i punti interni od esterni al cilindro dà le forze del campo dovuto al solenoide così costituito. Quando si riguardi $\frac{m}{\mathrm{R}}$ trascurabile, mentre $\frac{\mathrm{I}}{m} = 2\pi i\mu$ è una quantità finita, l'azione dovuta alle (16) è trascurabile, restando giustificato il riguardare praticamente un'elica a spire molto serrate come un semplice solenoide.

Fisica terrestre. — *Sul pireliometro a compensazione elettrica dell'Ångström.* Nota di Ciro Chistoni, presentata dal Socio P. Blaserna (1).

Il pireliometro n. 19 era arrivato a Modena fino dalla primavera del 1901, ed avendo verso la metà di giugno 1902 ricevuto il n. 39, pensai subito di metterli a confronto. Indicherò con Q_4 i risultati ottenuti con quest'ultimo e con Q_2 i risultati ottenuti col n. 19. A questo venne applicato l'amperimetro 53352 con derivazione 12320; ed al n. 39 l'amp. 66234 con der. 14894. Il quadro seguente contiene i risultati dei confronti.

Giorno	Ora	Q_4	Q_2	Q_4-Q_2	Giorno	Ora	Q_4	Q_2	Q_4-Q_2
30 giugno 1902	9.19	0,962	0,970	— 0,008	1° luglio 1902	9.20	1,066	1,070	— 0,004
	11.19	1,002	0,996	+ 6		10.20	1,148	1,154	— 6
	12.19	1,018	10,23	— 5		11.20	1,165	1,160	+ 5
						12.20	1,176	1,178	— 2
						14.20	1,166	1,159	+ 7
						15.20	1,064	1,062	+ 2
						16.20	0,984	0,989	— 5
						17.20	0,878	0,886	— 8

Nello stesso anno 1902 ricevetti a Sestola il pireliometro n. 38, che confrontai subito col n. 19, che teneva con me. Al n. 19 stava unito l'amp. su citato ed al n. 38 venne unito l'amp. 66235 colla der. 14895. Tre altri confronti li feci il 25 luglio 1903. Con Q_1 vengono designati i risultati che si ottennero col pireliometro n. 38.

24 agosto 1902				25 agosto 1902				26 agosto 1902			
Ora	Q_1	Q_2	Q_2-Q_1	Ora	Q_1	Q_2	Q_2-Q_1	Ora	Q_1	Q_2	Q_2-Q_1
9.21	1,205	1,197	— 0,008	8.21	1,145	1,136	— 0,009	8,21	1,086	1,086	± 0,000
10.21	1,218	1,221	+ 3	8.49	1,145	1,148	+ 3	8.51	1,146	1,142	— 4
11.21	1,229	1,227	— 2	9.21	1,190	1,187	— 3	9.21	1,162	1,159	— 3
12.21	1,241	1,245	+ 4	10 21	1,218	1,210	— 8	10.21	1,196	1,188	— 8
14.21	1,197	1,195	— 2	11.21	1,197	1,205	+ 8	10.52	1,208	1,205	— 3
15.21	1,162	1,154	— 8	11.52	1,225	1,223	— 2	11.21	1,219	1,222	+ 3
16.21	1,049	1,051	+ 2	12.21	1,196	1,194	— 2	11.51	1,242	1,234	— 8
				14.21	1,015	1,020	+ 5	12.20	1,265	1,262	— 3
								14.19	1,213	1,221	+ 8
								15.19	1,185	1,199	+ 14
								16.19	1,070	1,071	+ 1

25 luglio 1903			
Ora	Q_1	Q_2	Q_2-Q_1
9.23	1,140	1,141	+ 0,001
10.23	1,179	1,180	+ 1
11.15	1,205	1,214	+ 9

(1) V. la Nota precedente a pag. 340 di questo volume.

I confronti seguenti vennero fatti fra il n. 39 ed il n. 29, i risultati del quale sono indicati con Q_3. Al primo era unito l'amp. 66234 e der. 14894; al secondo l'amp. 66235 con la der. 14895.

18 febbraio 1903				24 marzo 1903			
Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4
11. 0	0,983	0,994	— 0,011	11.16	1,091	1,084	+ 0,007
11.15	0,995	0,995	± 0	11.34	1,097	1,106	— 9
11.30	1,007	1,000	+ 7	11.50	1,104	1,112	— 8
11.40	1,012	1,011	+ 1	12. 0	1,115	1,118	— 3
15.19	0,846	0,847	— 1	14.15	1,007	1,010	— 3
15.30	0,831	0,832	— 1	14.35	0,940	0,945	— 5
15.37	0,836	0,832	+ 4	14.52	0,957	0,955	+ 2
				15.23	0,903	0,895	+ 8

In maggio e in giugno 1903, tenni a confronto il n. 19 col n. 39; il primo con amp. 66235 e der. 14895 il 9 maggio e con amp. 53352 e der. 12320 negli altri giorni; il secondo con amp. 66234 e der. 14894. Ottenni i risultati seguenti:

Giorno	Ora	Q_4	Q_2	Q_4-Q_2	Giorno	Ora	Q_4	Q_2	Q_4-Q_2
9 maggio	12.13	1,122	1,130	— 0,008	26 maggio	12.13	1,066	1,066	± 0,000
22 »	11.34	0,995	1,000	— 5	»	15.13	0,966	0,962	+ 4
»	12.13	1,044	1,040	+ 4	29 giugno	9.19	0,922	0,916	+ 6
»	15.13	0,975	0,969	+ 6	»	12.19	1,033	1,035	— 2
					»	15.19	0,968	0,974	— 6

Nel luglio 1903 si ripeterono i seguenti confronti fra il n. 39 ed il n. 29. Il primo con amp. 66234 e der. 14894; il secondo con amp. 53352 e der. 12320.

11 luglio 1903				12 luglio 1903			
Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4
14. 0	1,082	1,083	— 0,001	12.21	1,132	1,129	+ 0,003
14.10	1,066	1,057	+ 9	13.52	1,084	1,085	— 1
14.21	1,108	1,112	— 4	14.16	1,068	1,059	+ 9
14.33	1,055	1,047	+ 8	14.26	1,156	1,158	— 2
14.43	1,050	1,052	— 2	14.40	1,074	1,076	— 2
15.21	1,055	1,052	+ 3	14.50	1,091	1,103	— 0,012
15.35	1,027	1,026	+ 1				

Alla fine di agosto feci una visita accurata al pireliometro n. 39 (che si adoperava per le osservazioni pireliometriche dal 25 giugno 1902) ed a tutte le parti accessorie e trovai che tutto procedeva in regola.

Ripetuta la visita il 27 settembre 1903 mi accorsi che le laminette di rame del doppio elemento termo-elettrico non erano più così bene aderenti alle striscie pireliometriche, come erano precedentemente. Conveniva quindi fare di nuovo un confronto fra il n. 29 ed il n. 39; e poichè io doveva assentarmi da Modena, affidai la cosa al sig. dott. Emilio Teglio assistente all'Istituto fisico della R. Università. Col n. 39 stava sempre l'amp. 66234 e der. 14894; e col n. 29 l'amp. 53352 e der. 12320. I risultati ottenuti dal Teglio nell'ottobre 1903 sono riuniti nel seguente quadro:

Giorno	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	$\frac{Q_3}{Q_4}$	Giorno	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	$\frac{Q_3}{Q_4}$
7	11.30	1,035	0,971	0,064	1,066	19	11.30	1,084	1,014	0,070	1,069
	11.45	1,047	0,987	60	60		11.45	1,103	1,030	73	71
11	12. 3	1,174	1,118	56	51		12. 2	1,109	1,036	73	70
19	10.10	1,021	0,946	75	79		15. 2	0,908	0,845	63	74
	10.20	1,049	0,982	67	68		15.15	0,871	0,808	63	77
	10.30	1,054	1,003	51	52		15.30	0,824	0,772	52	68
	10.45	1,072	1,023	49	48		16. 0	0,694	0,654	40	61
	11. 1	1,072	1,013	59	59	20	12. 2	1,096	1,041	55	53

Nello stesso mese di ottobre 1903 il dott. Teglio fece alcuni confronti fra il n. 39 ed il n. 19 applicando a questo l'amp. 131913/1293. Ottenne:

Giorno	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	$\frac{Q_3}{Q_4}$	Giorno	Ora	Q_3	Q_4	Q_3-Q_4	$\frac{Q_3}{O_4}$
21	9. 1	0,857	0,819	0,038	1,047	24	15. 1	0,802	0.761	0,041	1,054
	11. 5	1,027	0,980	0,047	1,048	25	9. 0	0,896	0,858	0,038	1,044
	12. 1	1,054	1,011	0,043	1,042		12. 0	1,117	1,068	0,049	1,046
	15. 1	0,772	0,734	0,038	1,052		15. 0	0,898	0,853	0,045	1,053
						26	9. 0	0,762	0,728	0,034	1,047

La differenza fra la media aritmetica dei valori di $\frac{Q_3}{Q_4}$ e di $\frac{Q_2}{Q_4}$ mi fece sospettare che anche le striscie pireliometriche del n. 19 si fossero un po' alterate: avrei desiderato di fare subito dei confronti fra il n. 19 ed il n. 29, ma per diverse circostanze dovetti rimettere la cosa a più tardi. Intanto verificai, tratto, tratto, lo stato delle striscie pireliometriche del n. 19 e mi parve che l'aspetto della superficie assorbente si fosse un po' modificato, ma

non trovai allontanate sensibilmente le laminette delle coppie termo-elettriche dalle striscie pireliometriche.

Verso la fine di aprile 1904 essendomi accorto che una delle striscie del n. 39 (che aveva servito dal 25 giugno 1902 per le osservazioni correnti) si era un po' arcuata, e visto che l'aspetto delle superfici assorbenti si era un po' mutato, sostituii al n. 39 il n. 19; ed al n. 39 vennero in seguito cambiate le striscie completamente e si distinse da allora col n. 39 *bis*. Avrei potuto sostituire al n. 39 il n. 29, che, come si vedrà, non aveva fino allora sofferte delle alterazioni, ma non mi fidai perchè il n. 29 era l'unico campione che mi rimaneva a Modena; e se colla continua esposizione si fosse alterato, mi sarei trovato nell'imbarazzo di non sapere più a quale campione ridurre le misure quotidiane. Nel maggio 1904 feci una lunga serie di confronti fra il n. 19 (Q_2) ed il n. 29 (Q_3); il primo con amp. 66234 e der. 14894, il secondo con amp. 53352 e der. 12320. Ottenni i risultati seguenti:

Giorno	Ora	Q_3	Q_2	Q_3-Q_2	$\frac{Q_3}{Q_2}$	Giorno	Ora	Q_3	Q_2	Q_3-Q_2	$\frac{Q_3}{Q_2}$
2	11.38	1,125	1,012	0,113	1,112	17	11.44	1,169	1,053	0,116	1,110
	11.53	1,110	0,999	0,111	1,111		11.57	1,196	1,074	0,122	1,114
	12.13	1,147	1,005	0,142	1,141		12.12	1,202	1,070	0,132	1,123
	15. 5	1,085	1,003	0,082	1,082		14.12	1,163	1,047	0,116	1,111
5	11.46	1,233	1,112	0,121	1,109		14.27	1,095	0,985	0,110	1,112
	12. 3	1,267	1,142	0,125	1,109		14.48	1,114	1,001	0,113	1,113
	12.13	1,297	1,165	0,132	1,114		15.12	1,077	0,971	0,106	1,109
	14.13	1,234	1,104	0,130	1,118	26	11.56	1,189	1,074	0,115	1,108
	14.35	1,225	1,092	0,133	1,121		12. 7	1,208	1,090	0,118	1,109
	14.51	1,219	1,093	0,126	1,115		11.59	1,118	1,010	0,108	1,107
	15.13	1,195	1,067	0,128	1,120	29	12.13	1,178	1,059	0,119	1,113
16	14.19	1,151	1,035	0,116	1,113						

Prima del 16 maggio, tornando a visitare attentamente il pireliometro n. 19, verificai che non c'era più la solita aderenza delle lamine di rame colla carta di seta che le separa dalle striscie pireliometriche, ma non per questo le indicazioni del pireliometro rispetto al n. 29 si erano cambiate; difatti dai confronti dei giorni 2 e 5 si avrebbe $Q_3 = 1{,}114\,Q_2$ e dai confronti dei giorni 16, 17, 26 e 29 si avrebbe $Q_3 = 1{,}112\,Q_2$. La differenza nei due coefficienti è tale da portare la differenza di qualche millesimo nel risultato finale; ossia la differenza è dell'ordine dell'errore di osservazione.

La prova che i risultati che si ottenevano col pireliometro n. 19 erano inferiori al vero e che il n. 29 si era conservato inalterato, l'ebbi dai seguenti confronti fatti in giugno 1904, non appena potei disporre del pireliometro n. 39 *bis*. Confrontai il pireliometro n. 19 (con amp. 53352 e der. 12320)

col n. 39 *bis* (con amp. 66234 e der. 14894) i risultati del quale sono indicati da Q_5; ed ottenni:

Giorno	Ora	Q_2	Q_5	Q_5-Q_2	$\frac{Q_5}{Q_2}$	Giorno	Ora	Q_2	Q_5	Q_5-Q_2	$\frac{Q_5}{Q_2}$
17	11.37	1,036	1,148	0,112	1,109	24	11.20	1,006	1,114	0,108	1,108
	11.47	1,064	1,183	0,119	1,112		11.35	1,017	1,126	0,109	1,108
	12.17	1,070	1,183	0,113	1,106		11.45	1,023	1,137	0,114	1,111
	14,33	1.007	1,126	0,119	1,119		14.20	1,026	1,148	0,122	1,119
	14.48	1,008	1,126	0,118	1,118		14.45	0,997	1,103	0,106	1,106
	15. 5	0,987	1,103	0,116	1,118		15.15	0,940	1,047	0,107	1,114
23	11.18	1,047	1,160	0,113	1,109		15.30	0,930	1,036	0,106	1,114

Contemporaneamente, in giugno 1904, feci i seguenti confronti fra il n. 29 ed il n. 39 *bis*, mantenendo a questo il solito amperimetro ed applicando al n. 29 l'amp. 53352 con der. 12320.

Giorno	Ora	Q_3	Q_5	Q_5-Q_3	Giorno	Ora	Q_3	Q_5	Q_5-Q_3
16	12.17	1,129	1,137	+ 0,008	23	9.18	1,125	1,126	+ 0,001
17	9.17	1,071	1,080	+ 9	26	9.19	1,070	1,069	— 1
	15.33	1,141	1,137	— 4	29	12.19	1,212	1,207	— 5
18	9.17	1,025	1,036	+ 11		15.19	1,142	1,148	+ 6

Confronti del genere di quelli ora citati, vennero fatti dall'Ångström [1], dal Marvin [2] e dal Kimball [3]; e seguendo il loro giusto modo di vedere, si deve ritenere che fino verso la metà di settembre 1903 i pireliometri n. 19, n. 29, n. 38 e n. 39 andavano pienamente d'accordo. Il n. 39 dopo un anno e tre mesi di continuo lavoro, aveva incominciato ad alterarsi. Anche il n. 19 (che era stato adoperato a Sestola nel 1901, al Cimone nel 1902 e nel 1903) nell'autunno 1903 aveva incominciato ad alterarsi; ed un'alterazione sensibile, ma costante, aveva raggiunto nella primavera del 1904. — Il n° 29 poi, forse perchè è stato meno adoperato, forse per altra causa, a tutto l'estate 1904 non aveva subìto alterazione, tanto è vero che in giugno 1904 dava risultati uguali al n° 38 *bis* di recente costruzione.

(1) Intensité de la radiation solaire à différentes altitudes, ecc.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit.

Dalla metà di settembre 1903 i valori che si ricavarono col pireliometro n. 39 vogliono essere moltiplicati per 1,064. Quanto al pireliometro n. 19, riferendosi al n. 29 avrebbe dalla fine di aprile 1904 per coefficiente 1,113; e 1,112 riferendosi al n. 39 *bis*. La quasi perfetta uguaglianza fra i due coefficienti, assicura che i risultati che si ricaveranno dalle osservazioni fatte nel 1904 col n. 19 non lascieranno a desiderare.

Qualche cosa di simile a ciò che avvenne per i pireliometri n. 19 e n. 39 pare che sia successo anche al pireliometro n. 28, stando ai risultati dei confronti fatti dai signori Marvin e Kimball.

Questi piccoli inconvenienti che non sono che meschinità, di fronte alla garanzia scientifica ed alla comodità che offre il pireliometro Ångström, è bene che siano stati avvertiti fino da principio, poichè si troverà facilmente modo di evitarli.

E poichè dai risultati dei confronti suesposti risulta che col pireliometro Ångström, quando sia adoperato con cautela, si può ottenere, da una misura completa, il valore dell'intensità della radiazione con una approssimazione di un centesimo di caloria-grammo per minuto e per cm^2; così, e per il grado di precisione che si ottiene nei risultati, e per la relativa comodità pratica che offre l'apparecchio, ho creduto preferirlo agli altri per intraprendere il lungo lavoro di misure pireliometriche, che mi sono assunto, come cooperatore del Comitato per gli studî sul sole.

Geologia. — *Osservazioni sui sedimenti del Monte Mario anteriori alla formazione del tufo granulare.* Nota dell'ing. Enrico Clerici, presentata dal Socio V. Cerruti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra una nuova serie di sali isomorfi* (1). Nota di I. Bellucci e N. Parravano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In Note precedenti (2) noi ci siamo occupati della costituzione che compete alle tre serie di ossisali:

$$[Pt(OH)^6]X'_2\,,\ [Sn(OH)^6_X'_2\,,\ [Pb(OH)^6]X'_2$$

per i quali abbiamo dimostrato le formole sopraddette, basandoci sopra numerosi fatti di indole chimica. Fra le varie considerazioni che ci hanno indotto ad assegnare ad essi la costituzione ora indicata, abbiamo accennato anche all'esistenza di isomorfismo tra i sali di potassio delle tre serie. È appunto in questa Nota che ci occupiamo dettagliatamente di tali relazioni cristallografiche.

È noto come le numerose ricerche intraprese da che Mitscherlich ebbe formulata la sua legge sull'isomorfismo, abbiano dimostrato che dalla somiglianza delle forme cristalline non può sempre dedursi analogia di costituzione chimica, essendosi trovata somiglianza di costanti cristallografiche fra le sostanze più eterogenee. Quest'ultima coincidenza casuale che si comprende sotto il nome di isogonismo, non va però confusa con il vero isomorfismo il quale stabilisce gli stretti rapporti che corrono tra forma cristallina e costituzione chimica. Ed è appunto nel nostro caso che si manifesta un vero isomorfismo, il quale concorre nel modo più valido a dimostrare per le tre serie di sali da noi studiate quell'analogia di costituzione che ci è risultata dalle prove chimiche.

Che trattisi realmente di isomorfismo lo dimostra anzitutto il fatto che i tre sali di potassio, i quali, come sotto si vedrà, cristallizzano nel sistema romboedrico, mostrano una coincidenza notevolissima nei valori angolari, coincidenza che supera di molto quella osservata nella serie dei carbonati romboedrici e che è dello stesso grado di quella strettissima che si riscontra per i solfati della serie magnesiaca. Riportiamo infatti i valori angolari riferibili ad alcuni carbonati e solfati, scelti fra i più concordanti, ponendo a lato quelli dei nostri ossisali:

$CaCO^3$	74° 55	$MgSO^4, 7H^2O$	89° 26	$Pt(OH)^6K^2$	74° 48
$MnCO^3$	73° 09	$ZnSO^4, 7H^2O$	89° 22	$Sn(OH)^6K^2$	75° 14
$FeCO^3$	73° 00	$NiSO^4, 7H^2O$	88° 56	$Pb(OH)^6K^2$	75° 19

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci, Zeitsch. anorg. Chemie, *44*, 168, 1905; Bellucci e Parravano. Questi Rendiconti, XIII (II), fasc. 6, 7, 8; XIV (I), fasc. 7.

Ben si vede come la differenza tra i valori estremi delle singole serie qui riportate sia per i carbonati di 1° 55′, per i solfati di 0° 30′, e per i nostri ossisali di 0° 31′. La differenza che corre tra i valori angolari della nostra serie è adunque ben minima, e ciò apparirà di tanto maggior momento ricordando, ad esempio, che nella serie dei carbonati romboedrici, di cui noi abbiamo riportato solo gli esempi più concordanti, fra i termini estremi $CaCO^3$ e $ZnCO^3$ esiste una differenza angolare di 2° 35′. Il che farebbe quasi escludere l'isoformismo tra questi due ultimi carbonati, se esso non fosse appoggiato dall'esistenza di tutta la serie dei carbonati intermedî e non si conoscessero delle varietà di carbonati che contengono calcio e zinco in quantità variabili.

Altro fatto che parla in favore dello stretto isomorfismo che esiste fra i nostri tre ossisali è che i cristalli di platinato, stannato e piombato potassico crescono vicendevolmente nelle soluzioni l'uno dell'altro e ne provocano la cristallizzazione. Ricordiamo così che il platinato ed in specie il piombato di potassio, che da soli cristallizzano tanto difficilmente, si possono agevolmente ottenere in bei cristalli seminando nelle loro soluzioni alcaline qualche cristallino di stannato potassio. Talora ci è occorso con soluzioni soprasature di piombato di potassio, che un cristallino di stannato o platinato aggiunto ad esse ne provocava immediatamente la cristallizzazione quasi come una vera precipitazione cristallina. Come è noto, sono questi fra i criteri più rigorosi per stabilire che trattasi di un vero isomorfismo.

Esponiamo ora qui sotto le misure cristallografiche, eseguite per nostro invito su questi sali dal dott. F. Zambonini, quali ci vengono da esso comunicate, riservandoci in ultimo di fare alcune altre considerazioni. Noi ci sentiamo in dovere di porgere al dott. Zambonini i nostri migliori ringraziamenti per la cortesia con cui ha corrisposto al nostro invito.

Parte cristallografica.

Dei tre composti $Pb(OH)^6K^2$, $Sn(OH)^6K^2$, $Pt(OH)^6K^2$, sono stati studiati cristallograficamente finora soltanto i due primi. Fremy [1] che li scoprì ritenne che fossero ambedue romboedrici: Marignac [2] confermò più tardi il sistema cristallino per lo stannato, del quale però non potè avere a propria disposizione che cristalli con facce un po' curve, cosicchè le misure non poterono essere che approssimative.

Marignac osservò che i cristalli avevano spesso l'apparenza di prismi obliqui (come più tardi notò anche il Rammelsberg), per lo sviluppo anor-

[1] Annal. de chim. et phys. [3] *12*, 488, 1844.

[2] Oeuvres complètes, I, 645.

male di due facce del romboedro: sono spesso geminati secondo una faccia del romboedro e presentano netta sfaldatura basale.

Per ciò che riguarda il piombato $Pb(OH)^6K^2$ Regnault osservò cristalli ottaedrici; Seidel [1] fece studiare quelli da lui ottenuti dal Klien, il quale ritenne che appartenessero al sistema dimetrico: essi sarebbero la combinazione di un ottaedro con spigoli terminali di 104° 30′ e laterali di 119° 52′, con l'ottaedro di secondo ordine, e presenterebbero inoltre i due prismi, di primo e secondo ordine, e la base. In seguito a questi risultati il Seidel concluse affermando che i due composti $PbO^3K^2, 3H^2O$ ed $SnO^3K^2, 3H^2O$ (come venivano allora indicati) non erano isomorfi.

Ecco ora i risultati delle mie ricerche:

Stannato potassico $Sn(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70° 0' 44'' \qquad (a : c = 1 : 1{,}9588)$$

Forme osservate: $^r\{100\}$, $^s\{110\}$, $^c\{111\}$, $^p\{10\bar{1}\}$. Quest'ultima non è ricordata dal Marignac ed è quindi nuova. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

a) $\{100\}$
b) $\{100\}$ $\{110\}$
c) $\{100\}$ $\{111\}$
d) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$
e) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{10\bar{1}\}$
f) $\{100\}$ $\{110\}$ $\{10\bar{1}\}$ $\{111\}$

I cristalli di stannato da me studiati hanno sviluppo del tutto irregolare e variabilissimo. Frequenti sono quelli che presentano il romboedro $\{100\}$

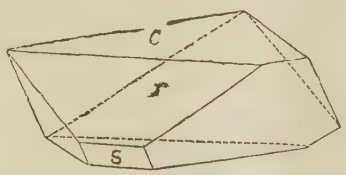


Fig. 1.

isolato, quasi sempre con due facce parallele dominanti sulle altre: molto frequente è pure la combinazione *c*), ma anche in questa $\{100\}$ presenta di solito due facce parallele molto più sviluppate delle altre e la base invece poco estesa; $\{110\}$ è discretamente comune, non ha mai tutte le sue facce,

[1] Journ. prakt. Chemie, *20*, 200, 1879.

spesso ne possiede una o due soltanto. Lo stesso accade per il prisma $\{10\bar{1}\}$ che però è raro. Assai rari sono i cristalli tabulari secondo la base. La fig. 1 rappresenta uno dei tipi più frequenti.

Molto comuni sono i geminati aventi per asse di geminazione la normale ad una faccia di $\{100\}$ ed anche questi sono straordinariamente irregolari. Tutte le facce sono abbastanza piane e splendenti ed hanno permesso buone misure, ad eccezione della base che fornì soltanto pessime immagini, e di $\{10\bar{1}\}$ che ne dette solo di mediocri.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
$(100):(0\bar{1}0)$	$74°\,57' - 75°\,27'$	26	$75°\,14'\,30''$	—
$(100):(110)$	$52\,11 - 52\,28$	8	$52\,23\,30$	$52°\,22\,^3/_4'$
$(100):(\bar{1}00)$	$29\,13 - 29\,42$	6	$29\,31\,30$	$29\,31$
$(100):(10\bar{1})$	$37\,12 - 37\,52$	2	$37\,32$	$37\,37\,^1/_4$

La sfaldatura secondo la base è netta e facile.

Doppia rifrazione abbastanza energica, positiva. Nessuna traccia di anomalie ottiche.

I cristalli di $Sn(OH)^6K^2$ sono incolori o leggermente giallognoli, trasparenti. Stando all'aria diventano rapidamente bianchi, opachi.

Piombato potassico $Pb(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 70°\,10'\,26'' \qquad (a:c = 1:1{,}9518)$$

Forme osservate $^r\{100\}$ $^s\{110\}$ $^c\{111\}$, le quali si riuniscono in due combinazioni $\{100\}$ $\{111\}$ e $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$, delle quali l'ultima è molto più

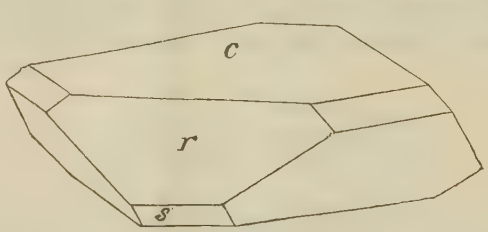


Fig. 2.

frequente dell'altra, che è decisamente rara. I cristalli sono tutti più o meno tabulari secondo la base, e spesso si riducono a sottilissime laminette. La base è sovente sostituita da facce curve poco discoste dalla sua posizione e solo di rado presenta facce ben misurabili. Dopo la base la forma più sviluppata è generalmente $\{100\}$; qualche volta $\{100\}$ e $\{110\}$ hanno all'incirca uguale grandezza; $\{110\}$ spesso ha solo una parte delle sue facce. Geminati secondo $\{100\}$ sono rari.

Le figure 2 e 3 rappresentano i due tipi più comuni.

Le facce di }100{ e }110{ sono molto piane e splendenti ed hanno fornito ottime misure.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media	Calcolato
$(100):(0\bar{1}0)$	75° 9′ — 75°33′	12	75° 19′ 45″	—
$(111):(100)$	66 2 — 66 13	6	66 8	66° 4 $^1/_2$′
$(100):(110)$	52 10 — 52 32	7	52 19 30	52 20
$(100):(0\bar{1}\bar{1})$	65 27 — 65 38	2	65 32 30	65 30 $^3/_4$
$(100):(\bar{1}00)$	—	1	29 16	29 20 $^1/_2$

Sfaldatura abbastanza netta secondo la base.

Doppia rifrazione discretamente energica, positiva. Anche qui nessuna traccia, nelle sezioni basali, di anomalie ottiche.

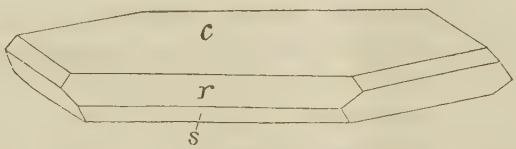


Fig. 3.

I cristalli di piombato potassico sono incolori, ma appena tolti dalla soluzione in cui si sono formati, ingialliscono rapidamente, poi più lentamente diventano bruno-rossigni, opachi, finchè perdono ogni splendore e diventano friabili e di colore marrone-scuro.

Come si è detto sopra, Regnault ha osservato degli « ottaedri », e secondo Klien i cristalli di piombato sarebbero dimetrici. È chiaro che un romboedro combinato con la base acquista l'aspetto di un ottaedro, se le otto facce sono tutte all'incirca egualmente estese, come avviene anche in alcuni cristalli di $Sn(OH)^6K^2$. I cristalli misurati da Klien sono identici ai miei, come dimostrano i suoi angoli. Lo spigolo terminale del suo ottaedro (104° 32′) corrisponde benissimo all'angolo del romboedro }100{ da me osservato (104° 40′15″), mentre lo spigolo laterale di 119° 52′ si avvicina molto all'angolo (100):(110). I cristalli quindi esaminati da Klien dovevano presentare delle irregolarità nello sviluppo, così da simulare l'habitus dimetrico, mentre quelli da me studiati sono sicuramente romboedrici, come è dimostrato nettamente e dall'habitus e dalle numerose misure eseguite in cristalli regolarmente formati.

D'altronde basterebbe il fatto, constatato da Bellucci e Parravano, che nelle soluzioni di piombato potassico la cristallizzazione è provocata dalla introduzione di un cristallino di stannato, per rendere più che probabile l'iso-

morfismo tra i due composti, che è messo del resto fuori di dubbio dalle misure.

Platinato potassico $Pt(OH)^6K^2$.

Sistema cristallino: romboedrico

$$\alpha = 69°\,11'\,4'' \qquad (a:c = 1:1{,}9952).$$

Forma osservata }100{.

I cristalli di questo composto sono per lo più riuniti in gruppi, avendo una grande tendenza all'associazione più o meno perfettamente parallela ed anche irregolare. I cristalli di questi gruppi sono abbastanza grandi, ma hanno le facce curve e spezzettate. Vi sono però anche dei cristallini piccolissimi (spesso inferiori ad 1 mm.) che sono invece di una regolarità veramente ideale e forniscono delle misure esattissime.

Nei cristalli grandi generalmente due facce parallele del romboedro dominano sulle altre, mentre nei piccoli e nei piccolissimi tutte le forme sono egualmente estese.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N.	Media
$(100):(0\bar{1}0)$	$74°\,32' — 75°\,5'$	40	$74°\,48'$

Sfaldatura netta secondo la base, difficile però ad ottenersi, essendo i cristalli fragilissimi. Doppia rifrazione positiva, meno forte, sembra, che nello stannato e nel piombato.

Il colore dei cristalli è giallo-oro.

Anche i cristalli di platinato potassico ora studiati furono ottenuti provocando la cristallizzazione della soluzione mediante l'introduzione in essa di due cristallini di stannato.

Dalle ricerche cristallografiche del dott. Zambonini, ora riportate, risulta che i tre composti $Pt(OH)^6K^2$, $Sn(OH)^6K^2$ e $Pb(OH)^6K^2$ sono tra loro isomorfi. Vale a dire il platino, lo stagno ed il piombo, nelle forme tetravalenti, possono a vicenda sostituirsi in questo tipo di sali ossidrilati $Me(OH)^6X'_2$, senza portare notevoli variazioni nelle costanti geometriche, costituendo realmente una nuova serie di sali isomorfi.

Relazioni cristallografiche tra Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV} erano state sin qui trovate unicamente nel caso dei clorosali del tipo $MeCl^6X'_2$, ma ciò, come è noto, non ha gran valore probante perchè tali clorosali cristallizzano nel sistema monometrico.

Nel caso nostro si viene perciò a dimostrare per la prima volta l'esistenza di composti isomorfi tra Pb^{IV} e Pt^{IV} e viene a riaffermarsi l'isomorfismo tra Pb^{IV} e Sn^{IV} che finora posava sopra pochissime osservazioni ed era stato negato dal Retgers ([1]), il quale parlando infatti dei composti $Me\,Cl^6\,X'_2$ così si esprime: «... indem nicht bloss Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind ....», e più oltre: «... das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt ...».

A quanto ci indica anche lo Zambonini, non si conoscono in proposito che le combinazioni tetrafeniliche di Pb, Sn e Si scoperte dal Polis ([2]) e studiate cristallograficamente dal Düsing e da Arzruni, ed il fluopiombato potassico $3KF, HF, PbF^4$ scoperto da Brauner ([3]), per il quale Urba dimostrò l'isomorfismo col composto corrispondente di stagno, descritto da Marignac.

Lo stretto isomorfismo fra i tre ossisali da noi studiati conferma adunque in modo indubbio l'analogia di costituzione di essi e si viene ad aggiungere alle numerose prove chimiche, sulle quali noi finora l'avevamo poggiata.

Nella nostra serie di ossisali si paragonano composti di Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV}, di elementi cioè che appartengono a due gruppi tanto differenti del sistema periodico, fatto del resto che si riscontra generalmente in tutte le serie di sali isomorfi che ci offre la chimica cristallografica. Potrebbe sembrare strano questo paragone che sorge fra composti del piombo e dello stagno con quelli del platino, qualora si volesse tener fermo uno stretto nesso tra l'isomorfismo ed il sistema periodico. Però se da una parte vi è una gran congerie di fatti che parla in favore delle relazioni tra isomorfismo e sistema periodico, dall'altro è pur vero che vengono sempre scoprendosi nuove relazioni di isomorfismo che il sistema periodico quasi escluderebbe.

Ha ben ragione quindi il Retgers (loc. cit.) di dire che oggi si opera abbastanza arbitrariamente prendendo a volte sì, a volte no, l'isomorfismo a sostegno del sistema periodico, il che è certo molto comodo, ma è anche antiscientifico.

Quello che appare finora si è che il vero isomorfismo si riscontra nei casi in cui vi è somiglianza di costituzione chimica, indipendentemente dai rigorismi del sistema periodico; nè deve quindi sorprendere la completa analogia, chimica e cristallografica, che salta fuori nel nostro caso fra composti dei tre elementi Pt^{IV}, Sn^{IV} e Pb^{IV}, per i quali finora non se ne conosceva alcuna.

([1]) Zeitschr. für anorg. Chemie, *12*, 105, 110, 1896.
([2]) Berichte *19*, 1016 (1886); *22*, 2918 (1889).
([3]) Zeitschr. für anorg. Chemie. *7*, 1 1894.

Chimica. — *Sopra un nuovo sale cobaltico* [1]. Nota preliminare di Giuseppe Barbieri e Filippo Calzolari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Del cobalto si conoscono pochi sali normali al massimo. Nella letteratura si trovano descritti il solfato [2], gli allumi di ammonio [2], potassio [2], rubidio [3], cesio [3] e il seleniato [4]. Nessun composto cobaltico alogenato fu sinora ottenuto allo stato libero. R. J. Meyer e H. Best [5] trattando il sesquiossido di cobalto con acido cloridrico sciolto in alcool assoluto ottennero una soluzione di color verde cupo, che per filtrazione su carta si riduceva diventando azzurra e nella quale ammisero l'esistenza del cloruro cobaltico.

Noi ci siamo proposti di preparare il fluoruro cobaltico nella previsione ch'esso sarebbe stato più stabile e meno solubile del cloruro. È noto infatti che nelle combinazioni col fluoro i metalli e metalloidi dimostrano più facilmente la loro valenza massima che non in quelle con gli altri alogeni. Basta ricordare il fluoruro cerico unico composto alogenato del cerio tetravalente e l'esafluoruro di zolfo ch'è tra i composti più stabili che si conoscano.

Inoltre, per la stretta analogia ch'esiste tra il cobalto e il ferro era prevedibile che il fluoruro cobaltico, analogamente al fluoruro ferrico ch'è assai meno solubile in acqua del cloruro, sarebbe stato meno solubile del cloruro cobaltico e quindi forse isolabile allo stato solido.

I tentativi di preparare il fluoruro cobaltico per trattamento a freddo dell'idrato cobaltico con acido fluoridrico non ci diedero buoni risultati. L'idrato cobaltico viene attaccato assai lentamente dall'acido fluoridrico fumante: si forma una soluzione bruna che a poco diventa rosea. Del resto anche i sali cobaltici su ricordati non vennero ottenuti per azione degli acidi sull'idrato, ma per ossidazione elettrolitica dei corrispondenti sali cobaltosi.

Quando si sottopone all'elettrolisi una soluzione cobaltosa acida per acido fluoridrico si ha, secondo F. W. Skirrow [6], separazione all'anodo di idrato cobaltico, mentre in presenza di acido solforico non si osserva alcun precipitato. Noi abbiamo eseguito l'elettrolisi del fluoruro cobaltoso senza setto poroso, impiegando come anodo la capsula di platino contenente la soluzione e come ca-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.
(2) H. Marshall, J. chem. Soc. 59 421.
(3) Hove, O'Neal, J. Am. Chem. Soc. 20 759.
(4) Copeaux, Traité de Ch. min. H. Moissan, 1905, tom. IV, 186.
(5) Z. f. anorg. Ch. 22 169.
(6) Z. f. anorg. Ch. 33 25.

todo un filo di platino immerso appena nella soluzione stessa. La densità di corrente alla superficie anodica venne mantenuta di circa un ampère per decimetro quadrato. In soluzioni debolmente fluoridriche osservammo all'anodo la formazione d'idrato cobaltico notata da Skirrow, ma essa non aveva più luogo in presenza di un eccesso d'acido. Impiegando soluzioni sature di floruro cobaltoso in acido fluoridrico fumante (al 40 %) e raffreddando fortemente la capsula, si osservò depositarsi sulla parete interna di questa una polvere verde cromo, che non si ridisciogliева togliendo la corrente. Questa polvere venne separata dall'acqua madre e lavata con acido fluoridrico fumante per decantazione, quindi seccata all'oscuro nel vuoto su acido solforico e ossido di calcio. Nell'essiccatore essa può conservarsi alcuni giorni inalterata. All'aria diventa a poco a poco grigia poi rossastra. Per aggiunta di poche goccie di acqua annerisce perchè si separa idrato cobaltico. È solubile in acido solforico concentrato e la soluzione bruna diventa verde per diluizione. Tanto la soluzione solforica che l'acqua madre diventano rosse per lieve riscaldamento o a freddo per aggiunta di riducenti come alcool, nitriti, sali d'idrossilamina e d'idrazina. Anche l'acqua ossigenata riduce le soluzioni verdi istantaneamente e a freddo. All'analisi qualitativa la polvere verde mostra contenere cobalto e fluoro. Si tratta dunque evidentemente di un sale di cobalto al massimo.

L'analisi quantitativa completa di un composto così instabile presentò difficoltà assai grandi. Noi ci limitammo a determinare il rapporto $\frac{Co}{F}$ e il fluoro attivo. Per la determinazione del fluoro venne seguito il metodo Rose. gr. 0,2624 della sostanza diedero gr. 0,0827 di cobalto e gr. 0,1572 di fluoruro di calcio corrispondenti a gr. 0,0767 di fluoro.

Il rapporto $\frac{Co}{F}$ calcolato per $CoF_3 = 1{,}023$ per CoF_2 1,549, trovato 1,078.

gr. 0,2533 della sostanza trattati con joduro potassico e acido cloridrico diluito liberarono gr. 0,1702 di iodio e diedero gr. 0,0818 di cobalto.

Iodio calcolato (un atomo di iodio per un atomo di cobalto) gr. 01759.

L'elettrolisi del fluoruro del Nickel eseguita nelle stesse condizioni diede risultato completamente negativo.

Chimica. — *Sopra la ricerca di alcuni acidi* (1). Nota di V. Castellana, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Le reazioni che si impiegano per la ricerca dell'acido borico (e dei borati) si basano quasi tutte sopra la proprietà che ha questa sostanza di impartire alla fiamma il color verde caratteristico. Alcune sono anche molto

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

sensibili, ma non sempre conducono a risultati sicuri, sopratutto quando ci si trova in presenza del rame e di composti alogenati.

Quella di Turner consiste nel riscaldare sul filo di platino la sostanza da esaminare polverizzata e mescolata a bisolfato potassico e fluoruro di calcio; per fusione della massa si forma fluoruro di boro che colora la fiamma in verde puro.

Però questa reazione non dura che pochi istanti ed è necessaria quindi molta attenzione e poi non è caratteristica per il solo acido borico, giacchè se vi è presente rame, si forma fluoruro di rame, volatile anch'esso, che colora la fiamma in verde intenso.

La reazione di Iles (1) è molto buona, ma di esecuzione piuttosto lunga e complicata e non si evita del tutto l'inconveniente dovuto alla presenza del rame. Un po' di sostanza viene umettata su lamina di platino con acido solforico e si evapora l'eccesso di acido per riscaldamento; portando il residuo, impastato con glicerina, nella fiamma, col filo di platino, si ottiene un bel colore verde. Se c'è rame bisogna operare in altro modo, che per brevità tralascio di descrivere.

Umettati con nitrato di cobalto, i borati danno nell'occhiello del filo di platino un vetro azzurro; però la reazione viene pure data dai fosfati e silicati alcalini.

Bellissimi sono i saggi fatti coll'alcool etilico ed acido solforico concentrato. Anche in questo caso peraltro se vi è presente rame, i risultati riescono incerti, perchè anch'esso colora la fiamma in verde, e perciò lo si deve eliminare per mezzo dell'idrogeno solforato.

E poi le sostanze organiche clorurate ed i cloruri metallici, per il fatto che danno cloruro di etile, che impartisce alla fiamma un colore azzurrastro, possono rendere molto dubbia od impacciare del tutto la reazione. In tal caso bisogna riscaldare la sostanza in esame con eccesso di acido solforico fino a secchezza, con che si eliminano i cloruri ed i prodotti organici.

Alcuni sostituiscono in questa reazione l'alcool metilico all'etilico, per il vantaggio che si ha di ottenere etere boro-metilico più volatile, che si dissocia a temperatura più bassa dell'etere boro-etilico.

Ma in questo caso il verde è meno puro ed è molto simile a quello dato dal cloruro di etile.

Non ho mai avuto fiducia nella reazione presentata dalla cartina di curcuma, ammessa come buona da diversi autori. Quando l'acido borico sia solo in traccie, le cartine non lo rivelano ed allora bisogna ricorrere alla tintura di curcuma, sebbene questa reazione sia meno caratteristica della precedente, perchè impedita parzialmente o del tutto dalla presenza di clorati, cromati, iodati, nitriti e sali ferrici, che perciò bisogna eliminare prima di eseguire il saggio.

(1) Zeitschrift für analitysche Chemie, *18*, 269; Gilm, Berichte, *11*, 712; Rosenbladt, Zeitschrift, *26*, 19.

Anche l'acido cloridrico concentrato impartisce alla curcuma a 100° il colore bruno.

Per togliere tali inconvenienti, ho immaginata una nuova reazione per l'acido borico, la quale non viene turbata, nè resa incerta dalla presenza del rame, dei composti clorurati, nè da alcuna delle altre sostanze sopra accennate.

Si pone in tubicino chiuso ad una estremità il miscuglio della sostanza da esaminare con eccesso di etilsolfato potassico e si scalda alla fiamma fino a che dal tubetto escano i primi vapori, che facilmente si accendono con fiamma i cui margini esterni sono nettamente colorati in verde.

In tal modo il saggio si effettua con la massima facilità e senza tema di inconvenienti; si evita l'uso dell'acido solforico, dell'alcool e degli altri reattivi finora usati, giacchè tutto si riduce ad un semplice saggio per via secca.

La reazione è caratteristica per il solo acido borico e talmente sensibile, che permette di svelare anche traccie di borati.

Colla stessa reazione ho potuto riconoscere il boro anche nei composti organici e nelle sostanze alimentari, p. es. nel latte.

In tal caso si calcina con nitrato potassico il residuo ottenuto dall'evaporazione di 5-10 cc. di latte previamente agitato (l'acido borico potrebbe essersi depositato allo stato di borato calcico) e sulla cenere si eseguisce il saggio; in tal modo si evita il lungo procedimento proposto da I. Brand [1].

Si può svelare mezzo milligrammo di acido borico.

L'etilsolfato potassico si presta inoltre molto bene a riconoscere, sempre per via secca, alcuni acidi organici quali: il formico, l'acetico, il butirrico, il valerianico, il pelargonico, l'ossalico, il benzoico, il salicilico, il cinnamico, ed anche il β-naftolo.

Basta scaldare con cautela gli acidi o meglio i loro sali con etilsolfato per avvertire l'odore caratteristico dei loro eteri.

Chimica. — *Sulla natura del ioduro d'amido* [2]. Nota di M. Padoa e B. Savarè, presentata dal Socio G. Ciamician.

La reazione cromatica del iodio con la salda d'amido della quale si fa uso nella iodometria, è stata oggetto di numerose esperienze e discussioni dirette ad interpretarne la natura. Vi ha infatti chi sostiene che la sostanza colorata che il iodio dà coll'amido sia un composto, e chi per contrario ritiene che la colorazione sia dovuta ad un modo speciale di soluzione del

[1] Zeitschrift für dass gesammte Brauwesen, *15*, 426.

[2] Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

iodio. Fra i primi conviene citare principalmente Mylius (1) il quale dimostrò che non si forma il ioduro d'amido se non sono presenti acido iodidrico o dei ioduri, e diede una formula per rappresentare la composizione del ioduro da lui analizzato; il Küster (2) al contrario nega la formazione di un composto, e mettendo in presenza quantità variabili di amido e di iodio, ne ottiene dei ioduri d'amido di composizione pure largamente variabile.

Troppo lungo sarebbe far parola di tutti i lavori pubblicati sull'argomento; sarà sufficiente ricordare che in alcuni, ammettendo l'esistenza del composto o di più composti, si sostiene che l'acido iodidrico è uno dei componenti e si cerca di determinare il rapporto HI : I; in altri si esclude che l'acido iodidrico sia un componente; in altri ancora si crede di notare una diversa facoltà per le varie qualità di amido di combinarsi al iodio. Ma in generale si osserva che manca qualsiasi concordanza nei risultati dei varî osservatori, e ciò non si può negare che sia una buona ragione in sostegno dell'opinione del Küster; ora noi pensiamo che tali risultati contradditorî siano dovuti ai tentativi fatti di isolare i prodotti di addizione fra iodio e amido.

Infatti se anche tali prodotti sono dei composti, è facile comprendere che debbono essere molto instabili: se dunque si prepara il ioduro d'amido da salda, d'amido e soluzione di iodio e si precipita il presunto composto con un acido (così si operò nella maggior parte dei casi) è vano pretendere che la sostanza separata sia il composto puro; inoltre, avendo a che fare con sostanze amorfe, queste nel separarsi dal liquido certamente trascinano seco una certa quantità di acque madri, dalle quali non si può liberarle lavando, perchè il composto eventualmente formato è evidentemente assai dissociabile. Simili considerazioni inducono a dubitare dei risultati di chi ammette il composto, ed anche di quelli di chi non lo ammette.

Dopo ciò ci sembrò opportuno di esaminare la questione con metodi indiretti, senza cioè tentare di isolare il ioduro d'amido. Come prima via si presenta quella di determinare i punti di congelamento di una salda di amido a cui si aggiungono varie quantità di soluzione di iodio in ioduro potassico; e già venne eseguita qualche esperienza in proposito (3) senza però giungere a sicuri risultati. Noi abbiamo tentato di ottenere una curva di congelamento dalla quale si potesse concludere per l'esistenza o meno di composti, operando nel seguente modo: ad una soluzione d'amido di titolo noto, che aveva il punto di congelamento esattamente a 0°, aggiungemmo a varie riprese piccole quantità di soluzione titolata di iodio, determinando ogni volta il punto di congelamento. Abbiamo così ottenuta una serie di

(1) Berichte XX (1887), 688.
(2) Liebigs Annalen, *283* (1894), 360.
(3) Friedenthal, Centralblatt 1899, I, 1162.

punti di congelamento dai quali si può ricavare una curva di cui l'andamento non accenna a formazione di composti. Senonchè gli abbassamenti del punto di congelamento così ottenuti sono tanto piccoli (e non si potrebbe operare con soluzioni più concentrate a causa della piccola solubilità dell'amido) che su di essi non si può fondare un giudizio sicuro. Perciò omettiamo di riportare i dati relativi a queste esperienze.

Fra le altre proprietà fisiche di cui l'esame avrebbe presentato migliori probabilità di buoni risultati, ci sembrò che fosse soprattutto la conducibilità elettrica. È noto che nelle soluzioni di iodio nel ioduro potassico, il primo si trova in parte ionizzato allo stato di $\overline{I}_3$; questo fatto dedotto per via indiretta da Noyes e Seidensticker [1] venne poi confermato recentemente a mezzo di determinazioni di conducibilità e della velocità di migrazione degli ioni da Burgess e Chapmann [2]. Se si misura la conducibilità di una soluzione di ioduro potassico e la si confronta con quella di una soluzione di iodio in ioduro dello stesso titolo, si trova che il ioduro potassico iodurato presenta maggiore resistenza. Ora noi ci siamo proposti prima di tutto di vedere se veramente quando si forma il ioduro d'amido venga *legato* oltre al iodio del ioduro potassico; perciò abbiamo paragonato le conducibilità di una soluzione di ioduro, e di un'altra soluzione dello stesso ioduro in cui si era sciolta una data quantità di iodio. Poi, ad una parte dell'acqua solvente abbiamo sostituito ugual volume di salda d'amido, ed abbiamo ancora misurata la conducibilità.

Potevano accadere due cose: o il iodio soltanto veniva legato dall'amido, ed allora per ciò che si è detto, la conducibilità doveva essere maggiore di quella della soluzione di iodio, oppure oltre al iodio anche del ioduro si univa all'amido, ed in tal caso la conducibilità sarebbe diminuita [3].

Abbiamo eseguito le esperienze nel modo seguente: impiegammo un recipiente avente una capacità di resistenza di 0,4128; le misure si facevano tutte a 18°. La salda d'amido si preparava dall'amido solubile del Kahlbaum procedendo così: si scioglieva l'amido nell'acqua facendovi passare una corrente di vapore; poi si precipitava l'amido con alcool, si decantava, si ridiscioglieva e così successivamente per tre volte, a fine di eliminare le impurità che potevano esser presenti; della soluzione limpida così ottenuta (dalla quale col vapor d'acqua tutto l'alcool veniva eliminato) si determinava il contenuto d'amido col polarimetro. La esperienza sopra descritta diede i seguenti risultati:

[1] Centralblatt, 1898, II, 1164.

[2] Ibidem, 1904, I, 1241.

[3] Che il iodio e il ioduro che partecipano alla formazione del ioduro d'amido siano sottratti alla conduzione, risulterà anche da considerazioni che faremo in seguito.

Soluzione impiegata	Resistenza in ohm
20 ccm. KI $\frac{N}{10}$ + 20 ccm. salda 1,40 %	97,0
id. id. + 20 ccm. acqua	97,0
10 ccm. KI $\frac{N}{10}$ + 20 ccm. acqua	144,8
10 ccm. $\left(KI \frac{N}{10} + I \frac{N}{10}\right)$ + 20 ccm. acqua	156,4
id. id. + 20 ccm. salda	177,7

Dalla prima coppia di misure si rileva che l'amido non influisce in modo apprezzabile sulla conducibilità del ioduro potassico, e quindi che le due sostanze non si uniscono affatto da sole; dalle ultime tre determinazioni si deduce, per quanto abbiamo già detto, che nella formazione del ioduro di amido oltre che il iodio anche del ioduro potassico viene sottratto alla conduzione e quindi in qualche modo legato. La stessa esperienza ripetemmo altre volte con identico risultato. Una volta constatato questo fatto, occorreva trovare il modo di vedere se esiste un rapporto molecolare costante fra iodio e ioduro potassico nel ioduro d'amido; a tal fine ad una salda di titolo noto aggiungemmo a più riprese piccole quantità di soluzione titolata di I in KI e ogni volta si determinava la conducibilità. Ora, aggiungendo queste piccole quantità di iodio si era certi che tutto il iodio si univa all'amido (trovandosi questo in eccesso); e quindi la conducibilità osservata si poteva attribuire tutta a ioduro potassico con l'ione $\bar{I}_1$ e da essa dedurre la quantità di KI rimasta libera: in tal modo era possibile determinare il rapporto KI : I (1). Inoltre, seguitando ad aggiungere della soluzione di iodio, sarebbe arrivato il momento, se il composto esisteva, in cui questo si sarebbe trovato in eccesso: il ioduro potassico si trova in eccesso molto prima del iodio perchè la quantità del primo che viene assorbita è certamente piccola, come si rileva dalle precedenti esperienze. A questo punto, cessato l'assorbimento del iodio, sarebbe pure cessato quello del ioduro e quindi avremmo notato il fatto da una certa deviazione nei valori delle conducibilità osservate. Ciò posto abbiamo eseguita una prima serie di misure impiegando una soluzione di I $\frac{N}{10}$ in KI $\frac{N}{10}$ che veniva aggiunta ad una salda all'1,80 % per mezzo di una pipetta graduata.

(1) Per questi calcoli ci siamo basati sulla conducibilità della soluzione decinormale di KI che era, pel recipiente impiegato, di $\frac{1}{11,68}$ rec. ohm.

Serie I.

Soluzioni				Iodio (%) sull'amido	Resistenza in ohm	Rapporto I : KI
10 ccm. salda 1,80 %	+ gr.	0,02537	di I	14,10	89,87	4,55
» »	+ »	0,03806	»	21,14	69,50	3,68
» »	+ »	0,05125	»	28,36	55,04	3,80
» »	+ »	0,06393	»	35,52	46,30	4,04
» »	+ »	0,07662	»	42,56	40,10	4,41
» »	+ »	0,09691	»	53,84	34,12	4,77
» »	+ »	0,11594	»	64,41	30,22	5,24
» »	+ »	0,14131	»	78,51	27,00	5,58

Si vede che il rapporto fra iodio e ioduro potassico non si mantiene costante; esso diminuisce dapprima fino ad un 20 % circa di iodio sull'amido, poi torna a crescere.

Per osservare meglio la cosa, abbiamo fatto altre esperienze sia per vedere ciò che avviene con percenti più piccoli di iodio, sia ancora per constatare l'eventuale effetto prodotto da una variazione nella concentrazione della salda. Nelle due serie di esperienze che ora riporteremo si aggiungeva la soluzione del iodio pesata ogni volta a mezzo di un picnometro. Il iodio ed il ioduro erano in soluzione $2\,\frac{N}{10}$.

Serie II.

Soluzioni				Iodio (%) sull'amido	Resistenza in ohm	Rapporto I : KI
10 ccm. salda 2,50 %	+ gr.	0,00969	di I	3,72	219,07	3,63
» »	+ »	0,01796	»	6,91	125,20	3,40
» »	+ »	0,02658	»	10,22	87,96	3,33
» »	+ »	0,03516	»	13,52	72,19	2,98
» »	+ »	0,05382	»	20,70	51,57	2,79
» »	+ »	0,07298	»	28,07	37,93	3.22
» »	+ »	0,09035	»	34,75	30,42	3,72

Queste misure furono eseguite con lo stesso recipiente impiegato nella serie I; nelle determinazioni della serie III impiegammo un recipiente in cui il KI $\frac{N}{10}$ presentava una resistenza di 49,2 ohm.

Serie III.

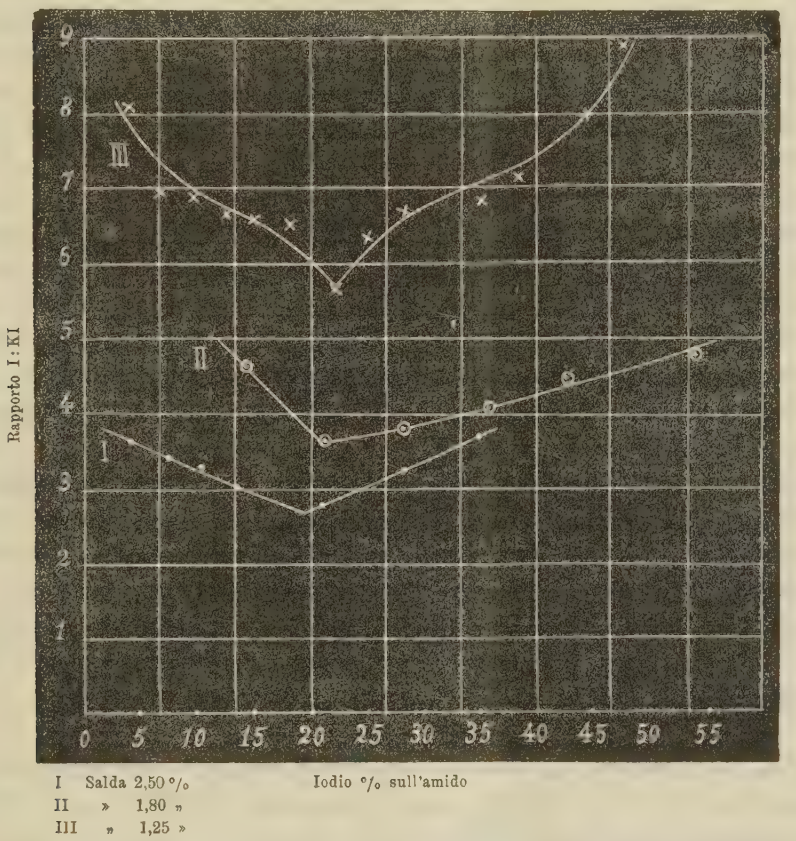
Soluzioni	Iodio (%) sull'amido	Resistenza in ohm	Rapporto I : KI
30 ccm. salda 1,25 % + gr. 0,01411 di I	3,61	1539,10	8,12
» » + » 0,02600 »	6,70	869,81	6,95
» » + » 0,03783 »	9,70	607,56	6,90
» » + » 0,04931 »	12,64	475,27	6,68
» » + » 0,05840 »	14,97	406,45	6,63
» » + » 0,07114 »	18,24	339,37	6,57
» » + » 0,08623 »	22,05	294,06	5,68
» » + » 0,09735 »	24,96	257,62	6,33
» » + » 0,10983 »	28,16	229,10	6,72
» » + » 0,13686 »	35,09	189,11	6,83
» » + » 0,14925 »	38,27	174,53	7,14
» » + » 0,17329 »	44,43	151,89	7,89
» » + » 0,18655 »	47,83	140,97	8,96

Dal confronto delle tre serie di esperienze si rileva: 1° che il rapporto I:KI non solo varia per ogni serie, ma varia ancora a seconda della concentrazione della salda, e precisamente si osserva che è tanto maggiore la quantità di ioduro assorbita, quanto più è concentrata la salda; 2° che i valori di quel rapporto vanno sul principio diminuendo per poi aumentare e che il punto in cui il rapporto è minimo è situato, qualunque sia la concentrazione della salda, in corrispondenza di circa un 20 % di I sull'amido.

Questo fatto, che non è certamente una pura coincidenza, sta a provare secondo il nostro avviso la formazione di un composto. Ed infatti l'interpretazione giusta di questi risultati è a parer nostro la seguente. Il ioduro d'amido essendo un composto facilmente dissociabile, le prime quantità di iodio aggiunto non rimangono interamente combinate; la dissociazione andrà diminuendo aggiungendo successivamente del iodio e cesserà quando questo si trovi in eccesso; così si spiega che i rapporti I:KI vadano sul principio diminuendo. In seguito, oltre il 20 % di iodio aumentano e ciò dimostra che il ioduro potassico che si aggiunge al di là di quel limite partecipa interamente alla conduzione (1). Per rendere più chiaro l'andamento del fenomeno, abbiamo rappresentato graficamente i risultati delle tre serie di esperienze portando come ascisse le concentrazioni del iodio e come ordinate

(1) Si noti che il rapporto I:KI una volta altrepassato il limite di assorbimento del iodio per parte dell'amido, non ha più un valore come rapporto molecolare, ma come indice della quantità di ioduro che va ad aumentare la conducibilità più di quello che farebbe se venisse ancora in parte legato all'amido.

i valori dei rapporti I:KI. Si vede che il minimo per ogni curva corrisponde ad un percento di iodio che è leggermente più elevato per le salde più diluite (1,25 e 1,80 %) di quello che sia per la salda al 2,50 %. Ciò viene a confermare quanto si è già detto se si pensa che il ioduro d'amido, sarà tanto più dissociato, quanto maggiore è la diluizione della soluzione.



I Salda 2,50 %
II » 1,80 »
III » 1,25 »

Dalle nostre esperienze si deduce pel ioduro d'amido un contenuto di iodio che sta intorno al 19 %; ciò sta assai bene in accordo con la esperienza di Mylius il quale diede per questa sostanza la formula $\}(C_6H_{10}O_5)_4I\{_4HI$ la quale appunto corrisponde al 19,59 % di I sull'amido, escluso il I dell'HI.

Senonchè dalle nostre esperienze non risulta costante il rapporto I:KI che secondo l'A. citato, dovrebbe essere 4; ciò non significa secondo il nostro avviso che il ioduro potassico non sia un componente del ioduro d'amido, anzi esporremo delle ragioni che tale lo fanno ritenere. La ragione per cui, neppure in soluzione, quel rapporto non si mantiene costante, risiede probabilmente nel fatto che oltre al ioduro che rimane combinato coll'amido e col iodio, una parte di esso viene *impigliata* dalla sostanza colorata che va

formandosi; questa parte di ioduro meccanicamente sottratta alla conduzione si comprende che sia tanto maggiore, quanto più è concentrata la salda d'amido.

Molti autori sostennero che oltre il composto bleu, al quale appunto si riferisce la formula di Mylius, si formi anche un ioduro di amido rosso che conterrebbe maggior quantità di iodio; tale opinione era fondata sul fatto che se si aggiunge ad una soluzione bleu di ioduro d'amido della soluzione di iodio in eccesso, la colorazione passa al rosso. Dalle nostre esperienze non risulta alcun indizio per ritenere che esista anche questo ioduro rosso; anzi abbiamo qualche ragione negativa. È noto che aggiungendo alla soluzione bleu del ioduro d'amido una certa quantità di ioduro potassico la soluzione arrossa; per cui è probabile che l'arrossamento che viene anche ottenuto con un eccesso di ioduro iodurato, sia soltanto dovuto al KI, mantenendovisi estraneo il iodio. Noi abbiamo cercato di vedere se l'accennata variazione di colore corrisponda ad un mutamento nella composizione del ioduro d'amido. Perciò preparammo una soluzione di ioduro d'amido con un eccesso di iodio; di questa soluzione si determinò la conducibilità: poi aggiungemmo successivamente per tre volte quantità di KI corrispondenti ad egual numero di molecole di quelle contenute nella soluzione iniziale. Ogni aggiunta produceva un aumento di conducibilità; supponendo che tutto il ioduro aggiunto partecipasse alla conduzione e non venisse cioè assorbita dall'amido, si poteva calcolare questo aumento di conducibilità: ora dalle seguenti misure si rileva che le conducibilità calcolate e quelle trovate si corrispondono. Gli aumenti calcolati si dedussero dalla conducibilità di $\frac{1}{49,2}$ rec. ohm della soluzione di KI $\frac{N}{10}$ nello stesso recipiente.

Soluzioni	Res. in ohm.	Conducibilità calcolato	Conducibilità trovato
ccm. 30 salda 1,25 % + ccm. 5 KI | $\frac{2N}{10}$ I	204,50	—	0,004890
» » | 1 mol. KI	97,55	0,010362	0,010250
» » | 2 »	63,69	0,016150	0,015700
» » | 3 »	46,40	0,021840	0,021550

Ciò dimostra che il ioduro in eccesso benchè modifichi la colorazione non viene sensibilmente assorbito dall'amido, e fa ritenere che si tratti soltanto di una modificazione fisica del ioduro d'amido (1); inoltre è da notarsi che una volta cessato l'assorbimento del iodio per parte dell'amido, anche il ioduro ulteriormente aggiunto rimane interamente libero: ciò è importante per quel che riguarda le tre serie di esperienze sopra riferite.

(1) Le conducibilità trovate sono leggermente inferiori alle calcolate, perchè il iodio che si trovava in lieve eccesso contribuiva ad aumentare la resistenza.

Ci rimane ora da render conto di alcune altre esperienze fatte sullo stesso argomento. Abbiamo detto che il iodio e il ioduro combinato all'amido non possono partecipare alla conduzione della corrente elettrica; di questo fatto ci rendemmo conto nel constatare il trasporto delle particelle di ioduro d'amido per opera della stessa corrente. È noto che in questi ultimi anni, specialmente per opera del Bredig, si sperimentò un nuovo metodo di diagnosi delle soluzioni colloidali che venne denominato *cataforesi*. Quando si sottopone una soluzione di un colloide metallico (ed in genere tutte le sospensioni) all'azione di una corrente continua che presenti fra gli elettrodi una differenza di potenziale di 20 e più volts, si osserva che le particelle del corpo sospeso vengono trasportate ed accumulate intorno ad uno dei poli. Per quelle pseudosoluzioni che non sono delle sospensioni come le soluzioni di amido, non si ha questo trasporto. Così sottoponendo la salda d'amido a questo processo si ottiene soltanto la separazione dell'amido dal liquido, mentre con dell'oro colloidale si ottiene distintamente una concentrazione della soluzione metallica. Da ciò un metodo per distinguere i colloidi in varie categorie. Ora noi abbiamo voluto con questo mezzo cercare di trarre qualche indizio intorno alla natura delle soluzioni di ioduro d'amido. Perciò impiegammo la corrente di una piccola dinamo a corrente continua a 25 volts condotta con elettrodi di platino attraverso la soluzione posta in un tubo ad U; per vedere se la disposizione era adatta, sperimentammo dapprima con buon esito con soluzioni di oro colloidale. Le soluzioni di ioduro d'amido si preparavano con soluzione di iodio in HI; escludemmo il ioduro potassico per evitare la formazione di potassa che avrebbe agito sul iodio. In tal modo abbiamo constatato che il ioduro d'amido viene trasportato al polo positivo dove si osserva una intensa colorazione, mentre rimane scolorato il liquido dalla parte del polo negativo. Questo comportamento fa ritenere che le soluzioni del ioduro d'amido siano delle sospensioni; probabilmente si otterrebbero buoni risultati esaminando queste soluzioni con l'ultramicroscopio.

In ogni modo crediamo di potere affermare la diversa struttura delle soluzioni di amido e di ioduro d'amido. Ciò è anche confermato dalla seguente esperienza: se si aggiunge a del ioduro d'amido in soluzione del solfato di bario precipitato e lavato e si filtra, si ottiene un liquido incoloro; ora è noto che questo comportamento si verifica appunto per i colloidi metallici e in generale per le sospensioni (Stoeckel e Vanino), mentre che l'amido non viene trascinato dal solfato di bario, come abbiamo potuto vedere operando con due porzioni di una stessa soluzione e confrontandole al polarimetro dopo avere trattato col solfato di bario una delle porzioni.

Abbiamo anche voluto constatare se l'amido che si può riottenere dal ioduro, è alterato rispetto al primitivo, cosa che alcuni hanno affermato. Perciò a 10 cm. di salda (3,20 %) aggiungemmo 2 cm. di I $\frac{N}{10}$, poi to-

gliemmo il iodio con una certa quantità di iposolfito: la soluzione così ottenuta dava al polarimetro una rotazione di 4°,97. Ad altri 10 ccm. della stessa salda aggiungemmo la soluzione ottenuta, trattando separatamente 2 ccm. dello stesso iodio con la corrispondente quantità di iposolfito; questa seconda soluzione diede una rotazione di 4°,94. In tal modo, ovviando alle cause d'errore dovute alle variazioni del potere rotatorio cagionate dalle sostanze inorganiche disciolte (Walden), abbiamo rilevato che l'amido riottenuto dal ioduro è inalterato.

Finalmente abbiamo cercato di trar partito dal principio generale dell'azione di massa per ricavarne qualche conferma dell'esistenza del composto di cui ci occupiamo.

È ben noto che la colorazione del ioduro d'amido scomparisce col riscaldamento, e ricomparisce raffreddando; ora si può constatare: 1° che la temperatura alla quale la colorazione sparisce è tanto più elevata quanto più è concentrata la soluzione del ioduro d'amido (1); 2° che a parità delle altre condizioni la temperatura alla quale la sostanza colorata sparisce (prescindendo dalla colorazione bleu o rossa) è più elevata per quelle soluzioni che contengono un eccesso di amido, o di iodio, o di ioduro potassico. Se si riferisce tutto questo a quanto abbiamo detto sui mutamenti di colore prodotti da un eccesso di ioduro potassico, bisogna ammettere che tale comportamento del ioduro d'amido presenti i caratteri di una vera *dissociazione* e il ioduro potassico ne sia un *componente*.

Per riassumere, le nostre conclusioni sono le seguenti:

1° Il ioduro d'amido deve essere considerato come un prodotto di addizione di iodo, amido e KI (o HI); in esso il rapporto molecolare fra iodio e amido ($C_6H_{10}O_5$) è di 4: non è possibile per ora determinare un rapporto costante I:HI.

2° Noi abbiamo constatato l'esistenza di un solo prodotto di addizione fra i detti componenti: le modificazioni della colorazione sono probabilmente modificazioni fisiche delle particelle del ioduro d'amido; quest'ultimo forma delle soluzioni che presentano i caratteri delle sospensioni.

(1) Si sa che riscaldando fino all'ebullizione ed a lungo una soluzione di ioduro di amido anche concentrata, la colorazione sparisce; ma ciò è dovuto al fatto che il iodio reagisce con l'amido ed in tal modo la soluzione si impoverisce rispetto al ioduro d'amido, fino a che si giunge ad una concentrazione tale che tutta la sostanza colorante possa rimanere dissociata.

V. C.